

6. *Über metamagnetische Legierungen;* *von Kurt Overbeck.*

(Auszug aus der Rostocker Dissertation.)

Bei Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Kupfer-Zinklegierungen wurde bei den meisten Diamagnetismus festgestellt, der bei stärker werdendem Felde sich normal verschiebt, d. h. eine von der Feldstärke unabhängige Suszeptibilität ergab, wie es allgemein bei dia- und paramagnetischen Körpern bekannt ist. Einige Legierungen aber zeigten ein Verhalten, das bisher wohl noch nicht beobachtet worden ist. Sie wiesen nämlich in schwachem Felde geringen Paramagnetismus auf, der mit stärker werdendem Felde allmählich abnahm, ja sogar in den Diamagnetismus überging. Die Suszeptibilität erwies sich also bei ihnen nicht als eine Konstante sondern als eine Funktion der Feldstärke. Wegen des Überganges aus dem Paramagnetismus in den Diamagnetismus wurde diese Erscheinung Metamagnetismus genannt.

Was die Herstellung der Legierungen anbelangt, so sei hier nur erwähnt, daß sie auf zwei Wegen geschah. Das eine Mal wurde, wie es auch für gewöhnlich geschieht, beim Kupfer begonnen und in die flüssige Masse Zink in den verschiedensten Mengen hineingeworfen, das andere Mal wurde beim Zink begonnen und darin Kupfer in feinverteilter Form hineingetan.

Über die angewandte Methode sei hier nur kurz folgendes gesagt. In bifilarer Aufhängung an Fäden von 228 cm Länge ragt die Legierung in Stäbchenform zwischen die Pole eines Elektromagneten hinein und wird von diesem entgegen der Erdschwere entweder hineingezogen oder hinausgestoßen. Gegen Luftzug waren die Stäbchen durch Glasrohr und Glaskästchen geschützt. Die Ablenkung wurde mikroskopisch beobachtet.

Wenn

M = Masse
 $g = 981 \text{ cm/sec}^2$
 H = Magnetfeld
 q = Querschnitt
 l = Länge der Aufhängefäden
 s = Ablenkung in Zentimetern
 σ = Dichte
 h = Länge des Stabes,

so läßt sich die Suszeptibilität nach der in der Dissertation genau abgeleiteten Formel berechnen:

$$(1) \quad \kappa = \frac{2 M g}{(H_1^2 - H_2^2) \cdot q} \cdot \frac{s}{l}.$$

Für parallelepipedische Stäbchen läßt sich die Formel noch ein wenig vereinfachen, indem man setzt

$$M = q \cdot h \cdot \sigma.$$

Es ist dann

$$\kappa = \frac{2 \sigma h g}{H_1^2 - H_2^2} \cdot \frac{s}{l}.$$

Die Rechnung wird dann aber nicht so genau, da man das Gewicht der Aufhängevorrichtung außer acht lassen muß. Ihr Gewicht muß zu dem Gewicht Mg in (1) addiert werden. H_2 kann in unserm Falle = 0 gesetzt werden.

Die Ausmessung des Feldes geschah mittels eines Gansschen Etalons. Für eine Reihe von Stromstärken wurde die Feldstärke berechnet und das Verhältnis beider in einer Kurve dargestellt, aus der sich dann für jede Stromstärke die entsprechende Feldstärke ablesen ließ. Die Messungen wurden für gewöhnlich bei einer Feldstärke von 9000 Gauss ausgeführt, die sich bei dem Magneten mit einer Stromstärke von 3,05 Amp. erzielen ließ.

Messungen an Kupferzinklegierungen.

Die Reihenfolge der Messungen bestimmte der Prozentgehalt an Kupfer. Das unter Borax geschmolzene reine Kupfer, von dem anzunehmen war, daß es annähernd oxydfrei sei, erwies sich als diamagnetisch. Die nächste Legierung zeigte noch stärkeren Diamagnetismus, und bei den folgenden stieg er mit dem Prozentgehalt an Zink auch weiter und war bei

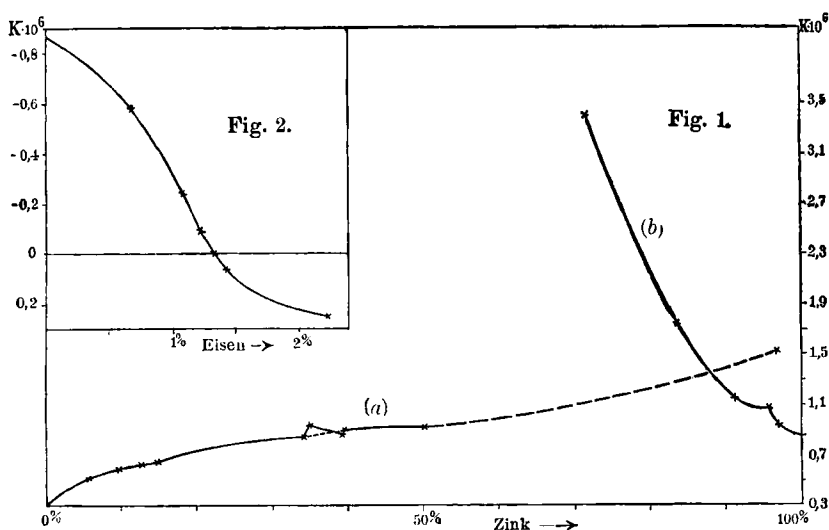
einem Gehalt von 50 Proz. Kupfer höher gestiegen als bei reinem Zink, so daß also ein bestimmtes Maximum und dann wieder ein Abfallen der Suszeptibilität stattfindet. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe die Nummern in der Reihenfolge, in der die Legierungen gegossen wurden, in der zweiten die Prozentgehalte an Kupfer, in der dritten die spezifischen Gewichte und in der vierten die gemessenen und nach der vereinfachten Formel berechneten Magnetisierungs-koeffizienten κ multipliziert mit 10^6 .

Nr.	Cu %	Spez. Gew.	$\kappa \cdot 10^6$	Serie
1	100	8,20	0,32	I
2	94,33	8,83	0,53	I
3	90,34	8,71	0,59	I
4	87,59	8,66	0,698	I
5	85,47	8,61	0,642	I
6	78,38	8,53	0,77	I
7	66,04	8,07	0,86	I
10	65,40	8,4	0,95	II
11	60,89	8	0,87	II
8	60,50	8,33	0,91	II
12	56,484	7,97	var.	II
9	50,006	8,075	0,92 var.	I
13	49,567	8,072	var.	II
14	40,716	—	var.	II
15	38,30	7,980	var.	II
17	28,79	7,74	3,4	III
18	16,45	7,29	1,7	III
19	8,34	7,5	1,130	III
20	4,72	7,46	1,081	III
16	3,27	7,27	1,534	II ¹⁾
21	3,17	7,25	0,937	III
22	0	7,15	0,84	III

In der folgenden Kurve Fig. 1 sind auf der Abszisse die Gewichtsprozente, auf der Ordinate die Magnetisierungs-koeffizienten aufgetragen.

1) Diese Legierung ist, wie alle der Serie I und II nach der ersten Methode, also vom reinen Kupfer ausgehend, hergestellt worden.

Die Legierungen der ersten Serie, also Nr. 1 bis Nr. 9, liegen auf einer ziemlich gleichmäßigen Kurve (a). Von der zweiten Serie liegen die ersten etwas abseits. Der Grund mag damit zusammenhängen, daß auch ihre spezifischen Gewichte nicht stimmen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist.



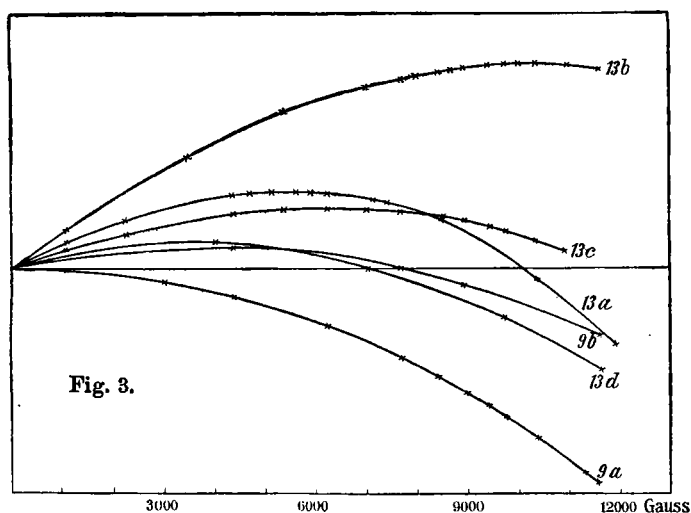
Einen überraschenden Anstieg zeigt die Kurve (b) der Legierungen, die nach der zweiten Methode hergestellt sind. Sie zeigt ein rapides Anwachsen der Suszeptibilität mit dem Kupfergehalt. Eine Legierung mit annähernd 29 Proz. Kupfer hat einen viermal so starken Diamagnetismus wie das Zink. Der Grund kann in der Herstellungsweise liegen oder aber bei der Kurve (a) wird der Diamagnetismus heruntergedrückt, vielleicht durch Oxydbildung (Kupferoxyd ist paramagnetisch) während dies bei der Kurve (b) nicht geschieht. Genauere Untersuchungen werden zurzeit am hiesigen physikalischen Institut fortgesetzt.

Metamagnetismus.

Bei der weiteren Verfolgung der Serie II zeigte sich die bereits in der Einleitung genannte Erscheinung, die stark an den Ferromagnetismus des Eisens erinnerte, nämlich die Ver-

änderlichkeit der Suszeptibilität mit der Feldstärke. Die Legierung 13, also die vierte der zweiten Serie erwies sich in schwachem Felde als positiv magnetisch, erreichte bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum des Paramagnetismus, ging bei stärker werdendem Felde auf den Nullpunkt und schließlich wurde sie negativ magnetisch. Man kann diese Legierung also weder para- noch diamagnetisch nennen. Es möge diese Eigenschaft deshalb als Metamagnetismus bezeichnet werden.

Unter den folgenden Kurven veranschaulicht 13a die eben genannte Änderung der Suszeptibilität.



Auf der Abszisse sind die Feldstärken abgetragen und auf der Ordinate die Ablenkungen. Es genügen diese, da bei ein und derselben Legierung in unserer Formel (1) p. 678 sie allein sich mit den Feldstärken ändern, die anderen Größen aber konstant angenommen sind. Wenn κ selbst variabel, so ist diese Formel nicht mehr anwendbar. Der Verlauf von κ mit den Feldänderungen läßt sich nur qualitativ aus ihr entnehmen. Die Kurve stellt also nur qualitativ die Abhängigkeit der Suszeptibilitäten von den Feldstärken dar. Sie müßte bei konstanter Suszeptibilität eine Parabel sein, wie sie z. B. die Le-

gierung 9, deren genauere Daten weiter unten angeführt sind, vor der Behandlung aufweist.

Jedoch die Kurve selbst blieb auch nicht konstant. Nach längerem Exponieren der Legierung in dem Magnetfelde neigte sie sich immer mehr der positiven Seite zu, so daß schließlich der Diamagnetismus nicht mehr erreicht wurde. Dabei nahm sie einmal die Lage von 13b ein. Durch Glühen der Legierung aber ging sie wieder zurück in die Lage von 13c. Durch nachmaliges Glühen und Abschrecken wurde die Legierung sogar vollständig diamagnetisch. Dagegen stellte sich nach Glühen und langsamem Abkühlen der Metamagnetismus wieder ein, wie ihn die Kurve 13d veranschaulicht.

Die neunte Legierung, also die letzte der ersten Serie, hatte zufällig fast die gleiche Zusammensetzung, zeigte aber vor der Hand nicht dieselbe Erscheinung. Sie war rein diamagnetisch und ihre Suszeptibilität eine Konstante. Ihre Kurve 9a ist eine genaue Parabel, denn es betragen z. B. die Ablenkungen bei 3000, 6000 und 9000 Gauss 4,5, 22 und 49,5 Teilstriche. Sie verhalten sich also wie 1:4:9, nämlich wie die Quadrate der dazugehörigen Feldstärken. Auch die spezifischen Gewichte von 9 und 13 stimmten fast überein, ein Zeichen, daß beide Legierungen gut geraten waren.

Wie schon gesagt, konnte die Legierung 13 durch Abschrecken diamagnetisch gemacht werden. Es lag darum der Gedanke nahe, daß sich die neunte zu schnell abgekühlt hatte, worauf beim Gießen nicht geachtet worden war, und daß durch geeignete Behandlung auch bei ihr der Metamagnetismus noch zu erreichen sei. Sie wurde deshalb genau so geglüht und langsam abgekühlt wie die Legierung 13, und da stellte sich wirklich auch bei ihr der Metamagnetismus ein. Die Kurve 9b gibt seinen genauen Verlauf wieder. Variable Suszeptibilität zeigten auch die Legierungen 12, 14 und 15. Da sie aber nicht gut geraten waren, so wurden die genaueren Messungen nur an 9 und 13 vorgenommen.

Die Ursache des Metamagnetismus.

Die neu beobachtete Erscheinung machte es notwendig, erst einmal ihre Ursache zu erforschen. Wie schon gesagt, mußte man sofort an die Sättigungserscheinungen des Eisens denken.

Diese bedeuten auch eine Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Felde, aber in dem Gebiete äußerst starken Paramagnetismus. Hier bei unseren metamagnetischen Legierungen fällt die Erscheinung in das Gebiet äußerst schwacher Magnetisierbarkeit, in die Nachbarschaft magnetischer Indifferenz, die von der starken Verdünnung, in der sich das Eisen befindet, herrühren kann. Dieser Erklärungsversuch ist aber durchaus nicht so einfach, wie er auf den ersten Blick erscheinen könnte. Es ist keineswegs eine allgemeine Eigenschaft genügend stark verdünnten Eisens Metamagnetismus zu erzeugen. Das haben Untersuchungen an Zink-Eisen und Kupfer-Eisen gezeigt.

Einfluß von Eisenbeimengungen auf reines Zink und reines Kupfer.

Zink-Eisenlegierungen.

Zu den Untersuchungen von Zinkeisen dienten sechs Legierungen, die auf besondere Weise hergestellt waren. Wie schon aus der Herstellung der Kupfer-Zinklegierungen nach der zweiten Methode zu ersehen ist, löst sich ein Metall mit höherem Schmelzpunkt in einem anderen mit niederen nur, wenn es in feinverteilter Form eingebracht wird. Es mußte darum das Eisen in Pulverform zugesetzt werden. Damit es aber beim Einbringen nicht verbrannte, wurde es vorher mit Salmiak innig vermischt. Unter fortwährendem Umrühren wurde es dann ganz allmählich in das flüssige Zink geschüttet. Auf diese Weise wurde eine Legierung hergestellt mit einem Zusatz von voraussichtlich 5 Proz. Eisen. Wie später die Analyse ergab, die, wie auch die anderen Hr. Professor Dr. R. H. Weber selbst übernahm, enthielt sie nur 4,5 Proz. Eisen, was wegen der Oxydschicht der kleinen Eisenkörner erklärlich ist. Diese Legierung wurde als Grundlegierung benutzt, indem immer eine gewogene Menge zum reinen Zink hinzugesetzt wurde. Im schon legierten Zustande mischt sich das Eisen ohne Verlust und so war nur diese eine Analyse nötig. Die einzelnen Legierungen wurden in der Weise gegossen, daß bei jeder folgenden immer etwas mehr Eisen hinzugesetzt wurde, bis schließlich der Diamagnetismus des Zinks von dem Paramagnetismus der Eisenbeimengen übertroffen wurde.

Die Beobachtungen der Suszeptibilität.

Die Suszeptibilität einer jeden Legierung wurde bei drei verschiedenen Feldstärken, nämlich bei 3000, 6000 und 9000 Gauss, beobachtet. Da sich mit diesen bei ein und derselben Legierung nur die Ausschläge in unserer Formel ändern, so genügte es, deren Verhältnis mit dem der Feldstärken oder bequemer mit dem ihrer Quadrate zu vergleichen. Diese verhalten sich wie 1:4:9. Die folgende Tabelle enthält die Prozentgehalte an Eisen, die Ausschläge einer jeden Legierung bei den drei gewählten Feldstärken in einer 41,3fachen Vergrößerung und die berechneten Suszeptibilitäten.

Nr.	% Eisen	Ausschläge bei Gauss			$\kappa \cdot 10^6$
		3000	6000	9000	
1	0	— 7	— 28	— 63	— 0,86
2	0,675	— 4,6	— 19	— 42	— 0,58
3	1,08	— 2	— 8	— 17	— 0,24
4	1,26	— 0,8	— 3,3	— 7,5	— 0,10
5	1,35	0	0	0	0
6	1,44	+ 0,5	+ 2	+ 4,5	0,06
7	2,25	+ 2	+ 8	+ 18	0,24

Wie aus ihr leicht zu ersehen ist, zeigte sich bei den Ausschlägen sämtlicher Legierungen ziemlich genau das konstante Verhältnis 1:4:9, also das der Quadrate der Feldstärken. Daraus geht hervor, daß bei den Zink-Eisenlegierungen die Suszeptibilitäten Konstanten sind. Sie wurden berechnet bei einer Feldstärke von 9000 Gauss und als Ordinaten der Kurve in Fig. 2 auf p. 680 eingetragen.

Um noch einmal das Resultat der Untersuchungen an den Zink-Eisenlegierungen kurz zusammenzufassen, so ist festgestellt worden, daß bei keiner der Metamagnetismus auftritt und daß zur magnetischen Indifferenz ein Gehalt von 1,35 Proz. Eisen erforderlich ist. Da diese Legierungen bei ihrer Herstellung nur wenig über den Schmelzpunkt des reinen Zinks erwärmt worden sind, so könnte man vielleicht gerade hier bei den Zink-Eisenlegierungen annehmen, daß das Eisen seine Sättigungseigenschaften eher beibehielt als bei den Legierungen, die einer höheren Temperatur zu ihrer Herstellung bedürfen.

Kupfer-Eisenlegierungen.

Die Reihe der Kupfer-Eisenlegierungen begann wieder mit dem reinen Kupfer. Beim ersten Guß wurde kein Desoxydationsmittel angewendet. Da man auch annehmen konnte, das schon früher beobachtete Spritzen des flüssigen Kupfers beim Gießen ohne Desoxydationsmittel rühre von etwaigen Feuchtigkeiten her, so wurden für die Kupfergüsse die Formen in eisernen Rahmen hergestellt, längere Zeit getrocknet und unmittelbar vor dem Guß vollständig durchglüht. Jedoch die Oxydbildung wurde dadurch nicht verhindert, wenn auch das Spritzen ein wenig nachließ. Der erste Guß (*B*)¹⁾ zeigte vollständigen Paramagnetismus. Beim zweiten wurde Borax angewendet und das Kupfer in einem neuen Graphittiegel geschmolzen. Er war diamagnetisch und zeigte einen Ausschlag von - 25. Dieser ist wahrscheinlich infolge der doch nicht ganz verhinderten Oxydbildung noch zu klein, um die richtige Suszeptibilität zu ergeben.

Von den beiden Güssen war also der erste paramagnetisch, der zweite diamagnetisch. Dies könnte seinen Grund aber auch in verschieden starken Eisenbeimengungen haben. Um dies festzustellen, hat Hr. Professor Dr. R. H. Weber beide Güsse auf Eisen hin genau analysiert und es ergab sich für den ersten ein Eisengehalt von 0,39 Promille, beim zweiten von 0,28 Promille. Der Unterschied beträgt also 0,11 Promille. Dies ist eine zu geringe Menge, als daß sie die Ursache der verschiedenen Magnetismen der beiden Güsse sein könnte. Wie später gezeigt wird, ist eine Legierung (*Bd* 6) mit 0,55 Promille noch vollständig diamagnetisch.

Es wurden noch drei weitere Güsse unter Borax im Graphittiegel hergestellt, allein der Diamagnetismus war bei ihnen nicht zu erreichen.

Beim nächsten Guß (*Bb* 1) wurde dann Aluminium als Desoxydationsmittel verwendet, indem 1 Proz. davon in das geschmolzene Kupfer geworfen wurde. Dabei wurde, worauf auch schon in der Metallographie von C. H. Desch aufmerksam gemacht worden ist, ein hoher Temperaturanstieg be-

1) Die eingeklammerten Zahlen oder Buchstaben bedeuten die Zeichen der Legierungen in der Sammlung.

obachtet, denn die flüssige Masse wurde ganz weißglühend. Dies beruht, wie C. H. Desch ausführt, auf der Verbindungswärme des Aluminiums mit dem Sauerstoff und nicht, wie man früher annahm, auf der mit dem Kupfer. Der Ausschlag, den dieser Guß zeigte, war -36 , mithin etwas größer als der des vorigen, aber immer noch nicht ausreichend. Die Suszeptibilität betrug, nach der vereinfachten Formel ausgerechnet, $-0,577 \cdot 10^{-6}$, während sie nach Kohlrausch $-0,7 \cdot 10^{-6}$ und nach Landolt gar $-0,8 \cdot 10^{-6}$ betragen sollte.

Bei anderen Güssen mit Aluminium war der Diamagnetismus wieder nicht mehr zu erreichen. Das aber war jedenfalls festgestellt worden, daß er unter günstigen Umständen mit unsern Mitteln zu erreichen war und daß sein Wert sich dem im Lehrbuch von Kohlrausch angeführten ziemlich näherte.

Vor allen Dingen aber war es wichtig, herauszufinden, bis zu welchem Eisengehalt die Legierung noch diamagnetisch ist. Zu diesem Zwecke wurde versucht, Legierungen mit einem bestimmten Eisengehalt herzustellen und zwar wieder mittels einer Grundlegierung. Jedoch bei der Herstellung dieser Kupfer-Eisengrundlegierung verbrannte das Eisen beim Einbringen in das flüssige Kupfer infolge der hohen Temperatur fast vollständig. Durch die Analyse konnte nur ein äußerst geringer Eisengehalt festgestellt werden. Es wurden darum noch weitere Analysen ausgeführt. Diese hatten alle ganz verschiedene Ergebnisse. So kam denn also noch hinzu, daß das Eisen ungleichmäßig in dem Kupfer verteilt war. Es wurden trotzdem mittels dieser Grundlegierung einige Legierungen hergestellt und zwar in derselben Weise wie beim Zink nur mit dem Unterschied, daß Desoxydationsmittel angewendet wurden. Eine davon, (*Bd 6*) die mit einem Zusatz von Aluminium zur Verhinderung der Oxydbildung im Porzellantiegel geschmolzen war und von der anzunehmen war, daß sie eine gewisse Menge Eisen enthielt, wurde genau analysiert und ein Gehalt von 0,55 Promille festgestellt. Ihr Ausschlag betrug -22 . Die anderen waren zum Teil paramagnetisch, zum Teil diamagnetisch. Jedoch von Metamagnetismus war bei keiner etwas zu erkennen.

Um auch hier bei den Kupfer-Eisenlegierungen noch ein-

mal das Ergebnis der Untersuchungen kurz zusammenzufassen, so ist wenigstens erwiesen, daß sich bei keiner der Metamagnetismus zeigte, und daß bei einem Gehalt von 0,55 Promille Eisen die Legierungen noch diamagnetisch sind.

Wie weit der Eisengehalt gehen darf, um vollständige Indifferenz hervorzurufen, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, wenn es gelungen sein wird, die Oxydbildung noch energischer zu bekämpfen. Dann werden sich auch wohl dieselben Resultate ergeben, wie sie Professor Sahmen erzielt hat, der in einem Artikel der Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27. p. 1. 1908, sagt: „Die Legierung mit 98,7 Proz. Kupfer war bei Zimmertemperatur magnetisierbar, die Legierung mit 99 Proz. Kupfer dagegen nicht. Aber auch die Legierung mit 97,5 Proz. Kupfer war so schwach magnetisch, daß die Umwandlungskurve der magnetisierbaren kupferreichen Mischkristalle in nichtmagnetisierbare nicht bestimmt werden konnte.“ Auch von einer Veränderlichkeit der Suszeptibilität ist nichts erwähnt.

Als gemeinsames Ergebnis für beide Metalle steht fest, daß sie, jedes für sich allein mit Eisen vermischt keinen Metamagnetismus aufweisen und daß die Eisenbeimengungen beim Zink nach eigenen Forschungen, beim Kupfer nach Professor Sahmen in die Prozente gehen müssen, um Indifferenz zu verursachen.

Die Ursache des Metamagnetismus war also auf anderen Wegen zu suchen. Es gab deren zwei: Entweder war das Eisen überhaupt nicht schuld, sondern ein anderer Zusatz und da kam nur das Borax allgemein in Betracht, oder der Metamagnetismus ist nur eine Eigenschaft der Kupfer-Zinklegierungen. Was die erste Möglichkeit anbelangt, so waren die Kupfergüsse unter Borax bereits als diamagnetisch festgestellt. Ein Zinkguss unter Borax zeigte ebenfalls unveränderten Diamagnetismus. Es blieb also nur die zweite Möglichkeit, daß der Metamagnetismus nur in den Legierungen auftritt. Doch auch bei diesen handelte es sich darum, ob das Eisen oder das Borax die Ursache sei. Um dies herauszufinden, wurden Untersuchungen an einer großen Anzahl von Messinglegierungen mit verschiedenen Beimengungen angestellt.

Kupfer-Zinklegierungen mit verschiedenen Zusätzen.

Das Metall wurde teils frisch für den betreffenden Guß, teils aus vorher bereits gegossenen und durch Analyse bestimmten Grundlegierungen genommen.

a) Reines Messing.

Es wurden zunächst eine größere Anzahl Messinggüsse ohne jeden Zusatz im Porzellantiegel in den verschiedensten Zusammensetzungen gemacht. Sie erwiesen sich alle als vollständig diamagnetisch. Genauere Messungen wurden an ihnen nicht vorgenommen, da es nur darauf ankam, zu sehen, ob sie metamagnetisch waren. Drei Legierungen wurden genauer beobachtet. Die erste (*Aa 1*) im Porzellantiegel geschmolzen mit einem Kupfergehalt von 50 Proz. zeigte einen Ausschlag von -100 , der sich auch nach Glühen und langsamem Abkühlen nicht änderte. Die zweite (*a 2*) mit 45 Proz. Kupfer zeigte unter denselben Bedingungen einen Ausschlag von -105 .

Die dritte (*a 3*) wurde erst frisch zusammengesetzt zur Hälfte aus Kupfer und im Tontiegel geschmolzen. Sie zeigte -99 , also etwas weniger als die erste. Das kann seinen Grund darin haben, daß bei der frischen Zusammensetzung vielleicht etwas mehr Zink verloren gegangen ist und sie darum als eine kupferreichere weniger stark diamagnetisch ist, oder auch darin, daß das flüssige Metall vielleicht einen Körper mit entgegengesetztem Magnetismus aus dem Tiegel herausholt, der dann den Diamagnetismus der Legierung herabdrückt. Jedenfalls, das stand fest, daß reines Messing nur diamagnetisch ist.

b) Messing mit Borax.

Die Legierungen Nr. 13 und 9 aus den ersten Serien, bei denen der Metamagnetismus zuerst beobachtet, waren in derselben Weise hergestellt, wie die unter *a*) angeführten, nur mit dem Unterschied, daß sie unter Borax geschmolzen worden waren. Wenn sie also den Metamagnetismus zeigen, die erstere aber nicht, so war die Ursache doch nur im Borax zu suchen.

Da war es aber wieder die Frage, ob in seinen chemischen oder mechanischen Eigenschaften. In letzterem Falle müßte auch eine andere Deckflüssigkeit dieselbe Wirkung haben, z. B. Kochsalz. Dies hat sie aber nicht, wie aus einer unter einer

solchen geschmolzenen Legierung (*b'*) zu ersehen war. Sie zeigte einen Ausschlag von -98 , war also rein diamagnetisch.

Es blieben somit nur noch die chemischen Eigenschaften des Borax. Doch auch da gab es wieder zwei Möglichkeiten, entweder geht das Bor des Borax mit dem Messing Verbindungen ein, denen der Metamagnetismus eigentümlich ist, oder es schafft irgendwelche Veränderungen.

Was nun die erste Möglichkeit anbelangt, so erscheint es als höchst unwahrscheinlich, daß ein diamagnetischer Körper, wie es das Bor ist, mit zwei anderen diamagnetischen Körpern einen paramagnetischen geben kann.

Es bleibt also nur noch die zweite Möglichkeit, daß das Borax irgendwelche Umwandlungen schafft. Da käme z. B. die Oxydbildung des Kupfers in Betracht. Allein, dies ist nicht gut denkbar, da beim Kupferguß das Borax doch gerade zur Verhinderung der Oxydbildung angewendet wird.

Als einzige Möglichkeit bleibt dann nur noch, daß das Borax aus dem Tontiegel irgendeinen para- oder gar ferromagnetischen Bestandteil herausholt, oder falls es das flüssige Metall selbst schon tut, ihn entsprechend umwandelt. Für diese letzte Hypothese, daß es nur eine Umwandlung hervorruft, spricht dann noch der Umstand, daß bei (*a* 3) auch schon ein Rückgang des Diamagnetismus beobachtet wurde. Für einen solchen Bestandteil kam vor allen Dingen das Eisen in Betracht. Wie sich durch Untersuchung feststellen ließ, enthielten die Tontiegel wirklich Verunreinigungen von Eisen. Diese müssen von dem flüssigen Metall aufgenommen worden sein und die Änderung mit dem Borax zusammen verursacht haben. Um dies zu beweisen, wurde eine zweite Reihe (*b*) Güsse unter Borax hergestellt.

War unsere Hypothese richtig, so durfte bei einem im Porzellantiegel, der sicher kein Eisen enthält, unter Borax geschmolzenen Gusse der Metamagnetismus nicht auftreten, da ja aus dem Porzellantiegel kein Eisen herauszuholen war. Ein solcher Guß (*b* 1), der erst frisch zur Hälfte aus Kupfer zusammengesetzt wurde, zeigte in der Tat nur Diamagnetismus und zwar einen Ausschlag von -90 , der sich auch nach der Behandlung durch Glühen und langsames Abkühlen als unverändert erwies.

Ebenso zeigte eine fertige Legierung von 50 Proz. im ungebrauchten Graphittiegel geschmolzen (*b* 2) einen Ausschlag von — 94. Im gebrauchten Graphittiegel dagegen zeigte allerdings eine erst frisch zusammengesetzte Legierung (*b* 3) vollständigen Paramagnetismus, muß also aus dem gebrauchten Tiegel Eisen aufgenommen haben. Wie die Untersuchung ergab, enthält das Graphit auch Eisen. In dem ungebrauchten hat die bereits fertige Legierung infolge der weniger hohen Temperatur, die zum Schmelzen nötig war und der noch unbeschädigten Politur der Innenwand des Tiegels kein Eisen herausholen können, wohl aber aus dem gebrauchten, indem durch das frische Zusammensetzen eine viel höhere Temperatur erreicht wurde und die Politur bereits angegriffen war.

Vier weitere Legierungen mit Borax wurden im Tontiegel geschmolzen. Die erste (*b* 4) enthielt 50,68 Proz. Kupfer und zeigte zuerst einen Ausschlag von — 73. Das ist schon weniger als ähnliche Güsse, im Porzellantiegel geschmolzen, ergaben. Und in der Tat trat nach dem Glühen und Abkühlen der Metamagnetismus auf. Es ergab sich

bei 3200 Gauss	+	5	Ausschlag
„ 5200 „		0	„
„ 9000 „	—	31	„

Die zweite (*b* 5) mit 45 Proz. Kupfer gab einen Ausschlag von — 98, der auch nach der Behandlung sich nicht änderte. Das kam wohl daher, daß die Legierung nicht lange genug flüssig erhalten und darum noch nicht genügend Eisen herausgeholt worden war. Die nächste (*b* 6) nämlich mit genau derselben Zusammensetzung, die nur etwas länger flüssig erhalten worden war, zeigte wenigstens schwachen Metamagnetismus, nämlich

bei 1850 Gauss	+	1	Ausschlag
„ 9000 „	—	56	„

Einen Metamagnetismus stärker nach der paramagnetischen Seite hin zeigte die folgende (*b* 7), die erst frisch zur Hälfte aus Kupfer zusammengesetzt wurde, nämlich

bei 9000 Gauss	+	42,7	Ausschlag
„ 9750 „	+	43,5	„
„ 11800 „	+	40,25	„

Hier war infolge der frischen Zusammensetzung eine bedeutend höhere Temperatur erreicht und die Masse auch viel länger flüssig erhalten worden. Die Tabelle zeigt zwar nicht den Durchgang durch den Nullpunkt, aber ein deutliches Abnehmen des κ mit dem Felde. Die Magnetisierbarkeit liegt schon zu stark auf der paramagnetischen Seite, als daß der Übergang in den Diamagnetismus erreicht werden könnte.

Nun war durch Analyse festgestellt worden, daß die Legierungen, die im Tontiegel ohne Borax geschmolzen waren, und also keinen Metamagnetismus zeigten, ebenso viel Eisen enthalten wie die unter Borax geschmolzenen. Daraus geht hervor, daß nicht das Borax das Eisen aus dem Tontiegel herausholt, sondern daß das flüssige Metall es selbst schon tut. Die Wirkung des Borax besteht somit offenbar allein darin, den Einfluß des von dem flüssigen Metall aus dem Tontiegel herausgeholtens Eisens in der Legierung gewissermaßen zu stärken. Aus den späteren Untersuchungen wird ein solcher Einfluß dann noch klarer. Unsere letzte Hypothese war also hiermit bewiesen.

Eine Frage lag jetzt äußerst nahe, nämlich, ob ein ähnlicher Einfluß des Bor vielleicht schon anderweitig beobachtet worden sei, und in der Tat zeigt das Bor bei den Häuslerschen Legierungen ähnliche Eigenschaften. Tritt nämlich zu den Kupfer-Manganlegierungen Bor hinzu, so wird die Magnetisierbarkeit bedeutend verstärkt und dieser Umstand gerade spricht für die Richtigkeit unserer Hypothese. Doch nicht allein das Bor, sondern auch Aluminium, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn üben den verstärkenden Einfluß bei den Häuslerschen Legierungen aus. Hatten wir es hier mit denselben Eigenschaften zu tun, so mußte sich das Bor auch durch eins der anderen ersetzen lassen. Es wurde das Aluminium gewählt.

c) Messing mit Aluminium.

Das Aluminium an sich ist paramagnetisch. Sein Magnetisierungskoeffizient beträgt nach Kohlrausch und Landolt $+1,8 \cdot 10^{-6}$ auf das Volumen bezogen, hält also dem von Messing, dessen $\kappa = -1,4 \cdot 10^{-6}$ nach der vereinfachten Formel ausgerechnet worden ist, ungefähr die Wage. Da es aber ein bedeutend geringeres spezifisches Gewicht besitzt und außer-

dem doch nur zu dem Eisen hinzukommen sollte, so durfte man nur wenig Gewichtsprocente nehmen, wenn man nicht rein paramagnetische Legierungen erzielen wollte. Es wurden daher immer höchstens nur 3 Proz. Al hinzugesetzt und vier Güsse von 50 proz. Messing in den verschiedenen Tiegeln gemacht. Der erste (c 1) wurde im Porzellantiegel geschmolzen. Da das Porzellan ja gar kein Eisen enthält, so war Diamagnetismus zu erwarten und in der Tat zeigte er einen Ausschlag von -100 .

Zwei Güsse wurden im Tontiegel geschmolzen. Beim ersten (c 2) wurden nur $2\frac{1}{2}$ Proz. Aluminium hinzugesetzt, beim zweiten (c 3) wieder 3 Proz. Beide zeigten den erwarteten Metamagnetismus und zwar der erste:

bei	5500 Gauss	+ 32	Ausschlag
„	9000	„ + 25	„
„	11550	„ 0	„
„	11900	„ - 6	„

der zweite:

bei	6000 Gauss	+ 24	Ausschlag
„	9000	„ + 15	„
„	10500	„ 0	„
„	11550	„ - 15	„

Ein vierter Guß (c 4) wurde noch im Graphittiegel hergestellt mit einem Zusatz von 3 Proz. Aluminium. Auch er erwies sich als metamagnetisch. Er zeigte

bei	4150 Gauss	+ 23	Ausschlag
„	9000	„ + 10	„
„	9850	„ 0	„
„	11900	„ - 27	„

Es war immer noch nicht als ganz sicher bewiesen, daß das Eisen gerade dieser paramagnetische Körper sei. War es wirklich der Fall, so mußte der Metamagnetismus auch bei den im Porzellantiegel unter Borax oder mit Aluminium geschmolzenen Legierungen durch einen bestimmten Zusatz von Eisen zu erreichen sein. Da das Gießen mit Aluminium bequemer war, so wurde dieses gewählt.

d) Messing mit Aluminium und Eisen.

Zunächst wurde wieder eine Zink-Eisengrundlegierung in der schon oben beim Zink beschriebenen Weise hergestellt und genau analysiert. Sie enthielt 4,65 Proz. Eisen und wurde

genau wie beim Zink dazu verwandt, das Eisen den einzelnen Legierungen ohne Verlust hinzuzusetzen. So wurden im Porzellantiegel zwei 50 proz. Messinggüsse mit 2,5 Proz. Aluminium geschmolzen. Zu dem ersten wurden 0,186 Promille Eisen hinzugesetzt. Es erwies sich als zuviel, denn der Ausschlag betrug + 205. Zu dem zweiten wurde deshalb nur halb so viel Eisen hinzugesetzt, also 0,093 Promille. Dieser Zusatz war gerade richtig. Die Legierung zeigte den Metamagnetismus und zwar

bei	6600 Gauss	+ 40	Ausschlag
„	9000	„	+ 37
„	11600	„	+ 18

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ist zu ersehen, daß das Aluminium denselben Einfluß hat wie das Bor. Da auch bei den Häuslerschen Legierungen beide Metalle gleiche Eigenschaften aufweisen, so ist wohl zur Genüge erwiesen, daß wir es hier mit denselben Einflüssen wie bei den Häuslerschen Legierungen zu tun haben. Dazu kommt noch eine andere Analogie mit diesen, nämlich die Eigenschaft, daß beide durch Abschrecken von einer hohen Temperatur vollständig ihren positiven Magnetismus verlieren können.

e) Messing mit Eisen allein.

Wenn Borax und Aluminium wirklich nur eine verstärkende Wirkung hatten — wie man sich eine solche zu denken hat, soll hier unerörtert bleiben; darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden — so mußte man noch einen Schritt weitergehen können. Dann mußte nämlich der Metamagnetismus auch durch einen größeren Zusatz von Eisen allein zu erreichen sein. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, wurden wieder eine Anzahl von Legierungen hergestellt, von denen fünf von ein und derselben Grundlegierung im Porzellantiegel, die anderen im Tontiegel geschmolzen wurden.

Von den genannten fünf erhielt die erste (*e* 1) einen Zusatz von 0,186 Promille Eisen. Sie zeigte einen Ausschlag von — 48. Der Zusatz war also zu gering. Er wurde daher bei der nächsten (*e* 2) verdoppelt, betrug also 0,372. Dies erwies sich als zuviel. Die Legierung war vollständig paramagnetisch. Es mußte daher der Zusatz wieder verringert werden. Um

Material zu sparen, wurden gleiche Gewichtsteile dieser beiden zu einer dritten (*e* 3) zusammengeschmolzen, die somit einen Gehalt von 0,279 Promille Eisen aufwies. Auch sie erwies sich noch als paramagnetisch. Der Ausschlag betrug + 191. Nochmals wurde die Mitte gewählt zwischen der ersten und der dritten und mittels der letzteren eine vierte (*e* 4) gegossen, die einen Gehalt von 0,233 Promille Eisen hatte. Diese schließlich zeigte den Metamagnetismus und zwar

bei	7150 Gauss	+ 20	Ausschlag
„	9000	„ + 21	„
„	11600	„ + 18	„

Zur Sicherheit wurde noch ein Guß (*e* 5) derselben Messinggrundlegierung gemacht und zu diesem frisch 0,233 Promille Eisen aus der Zink-Eisengrundlegierung hinzugesetzt. Er zeigte gleichfalls den erwarteten Metamagnetismus, und zwar

bei	5500 Gauss	+ 16	Ausschlag
„	9000	„ + 10	„
„	11600	„ - 8	„

Der Zusatz von 0,233 Promille erwies sich also als richtig, um den Metamagnetismus hervorzurufen, wohl gemerkt im Porzellantiegel.

In Tontiegeln war schon früher die für den Metamagnetismus nötige Eisenmenge ausprobiert worden. Es wurde mit einem Zusatz von 0,9 Promille begonnen. Das stand wohl schon als sicher fest, daß bei Messing bedeutend weniger Eisen nötig sei, als beim Zink, um den Einfluß zu verspüren, und es wurde deshalb diese äußerst geringe Menge von 0,9 Promille gewählt. Doch auch sie erwies sich noch als viel zu groß, denn die Legierung zeigte starken Paramagnetismus. Es wurde deshalb für die nächste Legierung nur die Hälfte Eisen, also 0,45 Promille gewählt. Da aber doch diese Menge als äußerst klein erschien und die Möglichkeit vorhanden war, daß der Tiegel vielleicht besonders stark eisenhaltig sei, so wurde er erst vorher ausprobiert. Es wurde eine Legierung ohne Zusatz darin geschmolzen und beobachtet. Sie erwies sich als durchaus diamagnetisch. In dem so ausprobierten Tiegel wurde dann

die nächste Legierung (e 7) mit dem Eisenzusatz von 0,45 Promille gegossen. Diese zeigte vollkommenen Paramagnetismus. Die zugesetzte Eisenmenge war also immer noch zu groß; deshalb wurde bei der folgenden (e 8) mit dem Zusatz gleich auf 0,09 Promille zurückgegangen. Sie wurde durch Zusammenschmelzen eines Teiles von (e 7) mit vier Teilen der eisenfreien fertigen Grundlegierung hergestellt. Sie zeigte einen Ausschlag von -100 , enthielt also zu wenig Eisen. Es wurde wieder einen Schritt zurückgegangen und eine Legierung (e 9) mit einem frischen Zusatz aus der Zink-Eisengrundlegierung von 0,18 gegossen. Sie enthielt also doppelt soviel Eisen wie die vorhergehende. Das war wieder zuviel. Die Legierung erwies sich als vollständig paramagnetisch. Sie wurde mit gleicher Menge der Messinggrundlegierung zusammengeschmolzen zu einer folgenden (e 10), so daß deren Eisenzusatz wieder 0,09 Promille betrug, um nochmals zu sehen, ob dies nicht ausreichte. Der Ausschlag betrug -90 . Damit war wenigstens festgestellt, daß eine metamagnetische zwischen denen mit einem Zusatz von 0,09 Promille und 0,18 Promille zu suchen ist. Gewählt wurde die Mitte, also 0,135 Promille und eine neue Legierung mit diesem Zusatz gegossen. Sie zeigte endlich den Metamagnetismus und zwar

bei 1900 Gauss	+ 2,5	Ausschlag
„ 3450	„ 0	„
„ 9000	„ -46	„

Der Eisenzusatz von 0,135 Promille war also bei den Güssen im Tontiegel der richtige, um den Metamagnetismus zu erzeugen. Bei den im Porzellantiegel betrug er 0,233. Der Unterschied beträgt annähernd 0,1 Promille und diese Menge ist es, die dann wahrscheinlich von dem flüssigen Metall aus dem Ton herausgeholt wird.

Um auch hier bei dem Messing das Ergebnis der Untersuchungen noch einmal kurz zusammenzufassen, so kann man erstens wohl als sicher feststehend annehmen, daß der Metamagnetismus durch das Eisen in Kupferzink hervorgerufen wird und, da er beim Abschrecken in vollständigen Diamagnetismus umgewandelt wird und bei längerem Exponieren der Legierung

im magnetischen Felde sich mehr nach der positiven Seite neigt, wahrscheinlich mit den Sättigungserscheinungen zusammenhängt.

Zweitens ist gezeigt, daß die Eisenbeimengungen nur in die Promille zu gehen brauchen, um eine Umwandlung hervorzurufen. Das ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß das Messing durch gelöstes Kupferoxyd indifferent gemacht ist. Das Borax verhindert die Oxydation vielleicht gerade so weit, daß dies erreicht wird. Die kleinen Eisenbeimengungen überlagern darüber den Metamagnetismus.

f) Messing mit Aluminium allein.

Einen indirekten Beweis für die Annahme, daß das Eisen mit seinen Sättigungserscheinungen die Ursache des Metamagnetismus sei, konnten Legierungen liefern, in denen statt des Eisens ein anderer paramagnetischer dem diamagnetischen Kupferzink die Wage hielt. Zu diesem Zwecke wurde, um Eisen auf jeden Fall fern zu halten, im Porzellantiegel 50 prozentiges Messing mit Aluminium zusammengeschmolzen. Die erste dieser Legierungen (*f* 2) wurde auf gut Glück aus 28,6 Proz. Messing und 71,4 Proz. Aluminium zusammengesetzt. Sie zeigte einen Ausschlag von + 95. Es wurde eine zweite (*f* 3) aus 79,36 Proz. Messing und 20,64 Proz. Aluminium gegossen, die nach dem Mischungsverhältnis hätte Indifferenz geben müssen. Sie zeigte einen Ausschlag von - 95. Da zufällig die Ausschläge der beiden Legierungen entgegengesetzt gleich waren, so wurde bei der nächsten (*f* 4) die Mitte zwischen den Prozentgehalten der beiden genommen. Die Legierung zeigte annähernd Indifferenz. An dem oberen Ende, d. h. dem, das in der Form nach oben gerichtet war, zeigte sie + 3, an dem unteren - 6. Dieser Unterschied muß seinen Grund darin haben, daß das Aluminium infolge seines bedeutend geringeren spezifischen Gewichtes gewissermaßen oben schwimmt. Der Magnetisierungskoeffizient blieb stets konstant; es war also von Metamagnetismus nichts zu merken. Wie schon gesagt, war die Legierung an einer Seite diamagnetisch, an der anderen paramagnetisch. Um noch eine zu haben, die auf beiden Seiten Paramagnetismus zeigt, wurde noch eine letzte mit gleichen Teilen Messing und Aluminium gegossen. Sie zeigte auch wieder an beiden Seiten verschiedene Ausschläge und

zwar an der oberen + 16, an der unteren + 13. Von Metamagnetismus war aber wiederum nichts zu merken. Hiermit wäre also auch ein indirekter Beweis erbracht, daß nur das Eisen den Metamagnetismus hervorruft.

Vorstehende Untersuchungen wurden in der theoretischen Abteilung des physikalischen Instituts der Universität Rostock unter Leitung des Hrn. Professor Dr. R. H. Weber ausgeführt.

Ich nehme an dieser Stelle Gelegenheit, Hrn. Professor Dr. R. H. Weber meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben stets hat zuteil werden lassen.

Ebenso danke ich Hrn. Professor Dr. A. Heydweiller für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

(Eingegangen 18. Dezember 1914.)
