

Ein Beitrag zum Problem des anomalen Diamagnetismus.

Von
H. Nowotny und H. Bittner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)

Der sogenannte anomale Diamagnetismus¹ gehört zu den interessantesten Erscheinungen auf magnetischem Gebiete. Unter den Stoffen, die sich anomal diamagnetisch verhalten, sind besonders Wismut und Graphit bekannt, aber auch *Hume-Rothery- γ* -Phasen (*H. R.*), intermetallische Verbindungen, welche bei Kombination von Metallen I. Art mit solchen II. Art entstehen. In neuerer Zeit fanden ferner *R. Stöhr* und *W. Klemm*² im System Ge—As anomalen Diamagnetismus.

Wir stellten uns die Aufgabe, eine möglichst umfassende Zahl solcher anomal diamagnetischer Phasen systematisch zu erforschen.

Als erster gab *P. Ehrenfest*³ eine ungefähre Vorstellung über das Zustandekommen des anomalen Diamagnetismus auf Grund klassischer Anschauungen, die auch heute noch recht zweckmäßig ist. Nach seiner Meinung sollen in anomal diamagnetischen Stoffen Elektronenbahnen möglich sein, die gleichzeitig mehrere Atomrümpfe umfassen.

Später hat *L. Landau*⁴ eine wellenmechanische Ableitung für das magnetische Verhalten des Elektronengases gegeben, aber erst nach Berücksichtigung des periodischen Potentials durch *R. Peierls*⁵ gelang es, einen entsprechenden Ausdruck für die anomal diamagnetische Suszeptibilität zu gewinnen. In die von diesem Autor angegebene Formel geht die Krümmung der Energiefläche als wesentliche Größe ein. Die Auswertung solcher Überlegungen, bei denen man die Gestalt und Auf-

¹ Vgl. etwa *W. Klemm*, *Magnetochemie*. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936.

² *Z. anorg. allg. Chem.* **244**, 205 (1940).

³ *Z. Physik* **58**, 719 (1929).

⁴ *Z. Physik* **64**, 629 (1930).

⁵ *Z. Physik* **80**, 763 (1933).

fällung der Brillouin-Zonen zu berücksichtigen hat, wurde einerseits von *J. E. Jones*⁶, neuerdings in anderer Art von *L. Pauling*⁷ durchgeführt. *Jones* kam unter naheliegenden Annahmen über die Größe des Energiesprungs an der Grenze einer Zone zu einer mit dem Experiment übereinstimmenden Berechnung der Suszeptibilität der *H. R.*- γ -Phase im System Cu—Zn.

Folgende *H. R.*- γ -Phasen sind bisher magnetisch untersucht worden: Fe—Zn⁸; Co—Zn⁸; Ni—Zn^{8, 9}; Cu—Zn^{10, 11, 12}; Cu—Cd¹¹; Cu—Hg¹³; Cu—Al¹⁴; Cu—Sn¹⁰; Ag—Zn¹¹; Ag—Cd¹¹.

Manche dieser Untersuchungen bestätigen das Auftreten von analem Diamagnetismus nur ungenügend; es wurden daher die meisten der oben genannten Systeme in unsere Arbeiten mit einbezogen.

Herstellung der Legierungen.

Keine weiteren Schwierigkeiten bereitete das Erschmelzen folgender Systeme: Cu—(Zn, Cd, Si, Sn); Ag—(Zn, Cd); Au—Zn; Ni—(Zn, Cd); Pd—(Zn, Cd); Pt—(Zn, Cd)¹⁵. Mn—Zn-Legierungen mußten dagegen in evakuierten Quarzrohren eingeschmolzen werden. Diese Rohre befanden sich ihrerseits in einem zugeschweißten eisernen Bombenrohr, das ein Stück Zn oder Cd enthielt. Dadurch wurde ein Zersprengen der Ampullen verhindert. Cu—Hg-Legierungen wurden nach einer Vorschrift von *G. Tamman* und *T. Staßfurth*¹⁶ hergestellt¹⁷. Folgende Metalle wurden verwendet:

Cu	Elektrolytkupfer,	Zn	für Schiedsanalysen, Lab.
Ag	Fa. Bauer, Wien; 1000 fein,		Vieillemontagne, Belgien,
Au	unbekannter Herkunft,	Hg	doppelt vakuumdestilliert,
Pd	unbekannter Herkunft,	Sn	p. a., Kahlbaum,
Pt	Fa. Bauer, Wien; 1000 fein,	Si	kristallisiert,
Ni	Mond-Nickel,	Mn	Elektrolytmangan.
Cd	p. a. C. A. F. Kahlbaum,		

⁶ Proc. Roy. Soc. London **144**, 225 (1934); **147**, 396 (1934). — Siehe auch *N. F. Mott* und *J. E. Jones*, The theory of the properties of metals and alloys. Oxford. 1936.

⁷ Rev. mod. Physics **20**, 112 (1948).

⁸ *J. Schramm*, Z. Metallkunde **30**, 327 (1938).

⁹ *J. G. Dorfman* und *S. K. Sidorow*, J. exp. theoret. Physik **9**, 25 (1939); siehe auch *C. R. Moskau* **19**, 381 (1938).

¹⁰ *H. Endo*, Sci. Rep. Imp. Univ. Tokio **14**, 479 (1925).

¹¹ *C. S. Smith*, Physics **6**, 47 (1935).

¹² *C. T. Lane*, Physics **8**, 693 (1937).

¹³ *S. S. Bhatnagar* und *P. L. Kapur*, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **10**, 45 (1939); Ref. Chem. Zbl. **1939**.

¹⁴ *A. Knappwost* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde **33**, 153 (1940).

¹⁵ Die metallischen Komponenten wurden unter Schutzsalz (47 T KCl, 47 T NaCl und 6 T NaF) in Tiegeln aus Sinterkorund oder Porzellan zusammenschmolzen.

¹⁶ Z. anorg. allg. Chem. **143**, 357 (1925).

¹⁷ Dazu verwendeten wir feinverteiltes Kupfer, das aus CuO (p. a. Merck) durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhalten wurde.

Meßmethodik.

Unsere Apparatur stellt eine Abwandlung der von *P. Weiß* und *G. Foëx*¹⁸ angegebenen Methode dar. Sie erwies sich nach Erprobung verschiedener Systeme als sehr geeignet. Ein Quarzbalken (200 mm Länge, \varnothing 1 mm), der an einem, in das Magnetfeld ragenden Ende einen geschliffenen Quarzring von 4 mm Durchmesser zur Aufnahme eines Tiegelchens trägt, ist einerseits an einem Kokonfaden aufgehängt und ruht andererseits in einem Achatlager auf der Schneide eines starren,

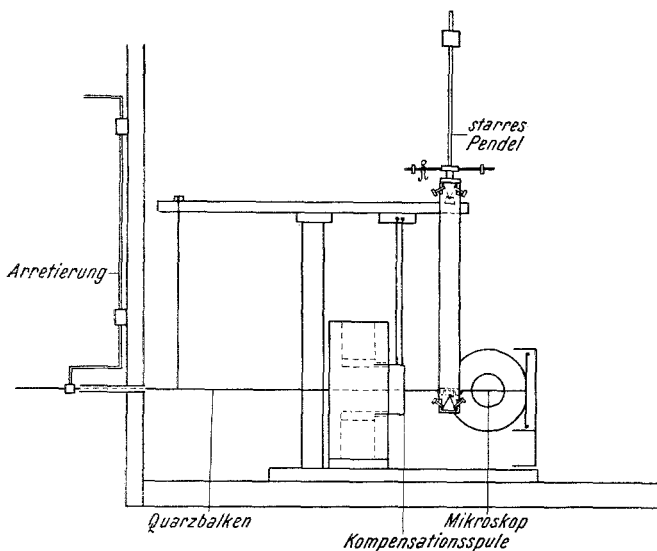


Abb. 1. Verwendete Apparatur, schematisch.

mit verstellbaren Gegengewichten versehenen Pendels (Abb. 1). Dadurch wird einmal die Empfindlichkeit gegenüber dem System von *Weiß-Foëx* bedeutend gesteigert und zum anderen das besonders bei leichten Systemen auftretende „Kleben“ verhindert. Die Schwingungsdauer des Systems betrug 5 bis 10 Sek., was die Ablesung (durch ein Mikroskop) gegenüber dem rasch schwingenden System von *Weiß-Foëx* wesentlich erleichterte. Die Kompensation erfolgte elektrodynamisch durch eine Spule, die weniger als 0,5 g wog und sich in dem engen Luftspalt eines starken AlNiCo-Magneten bewegte¹⁹. Wir arbeiteten mit einer Empfindlichkeit, bei der ein Teilstrich des Okularmikrometers (0,0176 mm) einer Kraft von 0,01 mg entsprach.

¹⁸ Vgl. etwa *G. Foëx*, *Ann. Physique* **16**, 196 (1926).

¹⁹ Die Stromzuführung geschah über 1 μ dicke Folien aus falschem Blattgold.

Es sei auf einen Umstand hingewiesen, der bei einem derartigen Meßsystem nicht übersehen werden darf. Man mißt in üblicher Weise so, daß auf das Kraftmaximum eingestellt wird, um sich die Schwierigkeiten der genauen Lokalisierung der Probe im Felde zu ersparen. Dies ist hier aus folgendem Grund nicht einwandfrei: Auf das System wirken zwei Kräfte, eine Kraft (K) auf die Probe und eine Kraft (K_1) auf den Quarzbalken. Davon nimmt K_1 gegen die Polschuhmitte monoton zu, K durchläuft jedoch ein Maximum, das in unserem Falle in einer Entfernung von zirka 9 mm von der Polschuhmitte lag. Das Maximum der auf das System wirkenden Kraft befindet sich also, je nach dem Verhältnis K/K_1 dazwischen, das heißt nicht an einem definierten Punkt des Feldes. Solange $K \gg K_1$ ist, spielen diese Überlegungen keine Rolle, doch können erhebliche Ungenauigkeiten auftreten, wenn man Stoffe wie die hier uns interessierenden Diamagnetika mißt, insbesondere, wenn sie ferromagnetische Verunreinigungen enthalten. Dann geht nämlich K mit wachsendem Feld sogar durch Null.

Die Genauigkeit der nach diesem Verfahren gemessenen Suszeptibilitäten kann aus folgenden Beispielen ersehen werden, die die mittleren Fehler einiger nur durchschnittlich guter $\chi - \frac{1}{H}$ -Extrapolationen zeigen²⁰: Cu—Si-Legierung mit 6,26% Si, gegläht: $10^6 \cdot \chi = -(0,348 - 0,033 \cdot 1/H \mp 0,006)$, Cu—Si-Legierung mit 7,68% Si, gegläht: $10^6 \cdot \chi = -(0,494 - 0,076 \cdot 1/H \mp 0,008)$, Cu—Hg-Legierung mit 31,0% Cu, gegläht: $10^6 \cdot \chi = + 0,004 + 0,127 \cdot 1/H \mp 0,005$. Im allgemeinen ist demnach kein größerer Fehler als $0,01 \cdot 10^{-6}$ zu erwarten, sofern nicht sehr große Kräfte zu kleineren Einwaagen als die Normaleinwaage (etwa 30 mg) zwingen.

Untersuchung und Identifizierung der Proben.

Die in Tabelle 1 angeführten Legierungen wurden analytisch²¹, mikrographisch und röntgenographisch untersucht, weil nicht alle hier behandelten Systeme in ihrem Aufbau vollständig bekannt sind. Von den etwa 90 insgesamt erhaltenen $\chi \cdot 1/H$ -Diagrammen sind einige typische in Abb. 2 dargestellt.

Zur mikrographischen Untersuchung wurden die Proben geschliffen und mit geschlämmer Tonerde poliert. Als Ätzmittel wurden für die im Aufbau genügend bekannten Zweistoffsysteme die von *A. Schrader*²² angegebenen benutzt. Es war auch bei den anderen Legierungssystemen, wie Pd—Zn, Pd—Cd, Pt—Zn, Pt—Cd, möglich, sich an die dort mitgeteilten Richtlinien zu halten. Die Mn—Zn-Legierungen wurden mit 1%iger alkoholischer Salpetersäure geätzt.

Zur röntgenographischen Analyse wurden Pulveraufnahmen (Cu—K- und Fe—K-Strahlung) durchgeführt, wobei wir in den meisten Fällen direkt die zu den magnetischen Messungen verwendeten Proben heranzogen. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57,3 mm und war mit Kochsalz geeicht.

²⁰ χ bedeutet stets die Suszeptibilität je Gewichtseinheit.

²¹ Geklammerte Werte bedeuten Einwaage, nicht analysiert.

²² *A. Schrader*, Ätzheft. Berlin: Gebr. Borntraeger. 1941.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Legierungen.

System	Gehalte in Gewichtsprozenten
Cu—Zn	Cu: 30,2, (31,5), (32,9), 35,6, 38,8, 40,1, (41,4), 42,6, 44,9.
Cu—Cd	Cu: (20,0), 24,0, 27,2, 29,2, (35,0).
Cu—Hg	Cu: (22,0), (25,0), (28,0), (31,0), (34,0), (37,0).
Cu—Sn	Cu: 65,0, (68,0), 69,0, (70,1 ₅), 71,3, (75,0).
Cu—Si	Si: 5,64, 5,69, 6,26, 7,68, 8,59, 9,10, 10,12, 10,68, 11,71, (12,5).
Ag—Zn	Ag: 45,4, 50,4, 51,3, 55,0.
Ag—Al	Ag: (91,0), (92,0), (93,0).
Ag—Cd	Ag: 25,1, (32,4), (36,0), 38,6, 39,8, (45,0), 50,2.
Au—Zn	Au: (45,0), (55,0), (60,0), (65,0).
Mn—Zn	Mn: 5,9, 8,8 ₅ , 8,9, 12,8, 15,2, 24,5, 30,7.
Ni—Zn	Ni: (2,0), 5,5, 8,8, 13,2, 15,4, 20,1, (22,8), 25,6.
Ni—Cd	Ni: 4,74, 7,3, (9,6), 11,9.
Pd—Zn	Pd: 20,2, 25,5, 28,1, 35,0, 57,1.
Pd—Cd	Pd: (5,0), 11,8, 15,4, (17,7), 20,0, (25,0), (30,0).
Pt—Zn	Pt: (30,8), (35,0), (42,0).
Pt—Cd	Pt: 27,2, (30), 38,3, (40,0).

Alle Suszeptibilitätswerte beziehen sich auf einen angenommenen Wert für doppelt vakuumdestilliertes Quecksilber (Eichsubstanz) von

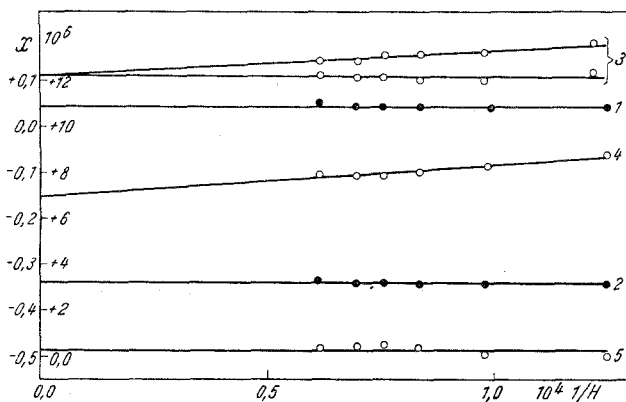


Abb. 2. Einige typische $\chi \cdot 1/H$ -Diagramme.

Erklärung: (1): Mangan. (2): Mangan—Zink-Legierung mit 5,9% Mn, gegläht. (3): Zwei verschiedene Proben einer geglähten Cu—Si-Legierung mit 9,10% Si. Man beachte die Übereinstimmung des extrapolierten χ -Wertes. (4): Cadmium. (5): Anomal diamagnetische Platin—Zink-Legierung mit 30% Pt.

Für Probe 1 und 2 (●) gelten die Zahlen auf der rechten Seite des Ordinatenmaßstabes, für die übrigen Proben (○) die Zahlen links.

$\chi = -0,18 \cdot 10^{-6}$ bei 20 °C. Die in der Literatur dafür angegebenen Werte schwanken stark, wie übrigens alle Angaben über Suszeptibilitäten. Von E. Vogt²³ scheint ein Wert für Quecksilber mit großer

²³ Ann. Physik (5), 21, 791 (1934).

Genauigkeit bestimmt worden zu sein. Er fand $\chi = -0,168 \cdot 10^{-6}$. Das vorliegende Problem wird aber dadurch nicht beeinflusst; der typische Suszeptibilitätsverlauf bleibt erhalten. In diesem Sinne ist auch die folgende Tabelle zu verstehen, in der die von uns gemessenen Suszeptibilitäten der verwendeten Ausgangsmetalle verzeichnet sind. Diese Messungen wurden vor allem durchgeführt, um die Suszeptibilitäten in den einzelnen Systemen an die Werte der Komponenten einwandfrei anschließen zu können. Zudem geben sie über etwaige ferromagnetische Verunreinigungen der Ausgangsmetalle Aufschluß.

Tabelle 2. Suszeptibilitäten von Reinmetallen. $\chi \cdot 10^6$ bei 20°C .

Metall	Eigene Messung	Literaturwerte	
		neuester	ältere Arbeiten
Cu.....	— 0,08	— 0,080 (1)*	— 0,086 (2)
Au ²⁴	— 0,11	— 0,139 (3)	— 0,118 (4)
Mn.....	+ 10,8	+ 9,60 (5)	+ 7,53 (6), + 20 (7)
Pd.....	+ 6,42	+ 5,32 (8)	+ 5,15 (9)
Pt.....	+ 1,36	+ 0,982 (10)	+ 1,10 (2)
Si.....	— 0,19	— 0,13 (11)	—
Zn.....	— 0,17 ₅	— 0,1746 (12)	— 0,143 (3)
Cd.....	— 0,15	— 0,1741 (12)	— 0,167 (13), — 0,183 (3)

Die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf Arbeiten folgender Autoren: (1) *Rao*, 1935; (2) Mittelwert nach einer Zusammenstellung von *K. Honda* in „The international critical tables“, 1929; (3) *de Haas* und *van Alphen*, 1933; (4) *Spencer-John*, 1927; (5) *Serres*, 1938; (6) *Shimizu*, 1930; (7) *Freese*, 1928; (8) *Grube* und *Winkler*, 1936; (9) *Goutrie-Bourland*, 1931; (10) *Collet-Foëx*, 1931; (11) *Owen*, 1912; (12) *Rao* und *Sriraman*, 1938; (13) *Hollens-Spencer*, 1935.

Diskussion der Meßergebnisse.

1. Kupfer—Zink.

Dieses System wurde in seinem Aufbau schon sehr gründlich studiert. Es erübrigte sich daher eine röntgenographische Untersuchung. Die von uns vorgenommenen magnetischen Messungen²⁵ liegen im Bereich $\beta' + \gamma$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit jenen von *H. Endo* (loc. cit.). Im γ -Gebiet fallen unsere Meßwerte zwischen jene von *Endo* bzw. von *Smith*²⁵. Der typische Verlauf des anomalen Diamagnetismus in der Cu—Zn- γ -Phase ist damit vollauf bestätigt (Abb. 3).

²⁴ Extrapolierter Wert; das verwendete Gold war nicht frei von ferromagnetischen Verunreinigungen.

²⁵ Die Legierungen waren 48 Stdn. bei 500° gegläht.

2. Kupfer—Cadmium.

Der Aufbau ist ebenfalls vollkommen aufgeklärt. Auf Grund unserer Gefügebeobachtungen an Cu—Cd-Legierungen (48 Std. bei 400° gegläht) dürfte der γ -Bereich etwas weiter nach der Cd-reichen Seite zu liegen, als bei *M. Hansen*²⁶ angegeben²⁷. Das folgt auch aus der Lage des Suszeptibilitätsminimums, sowohl was unsere Messungen als auch die damit gut übereinstimmenden Ergebnisse von *C. S. Smith* anlangt. Die γ -Phase wurde in unseren Legierungen röntgenographisch kontrolliert und man findet für die χ -

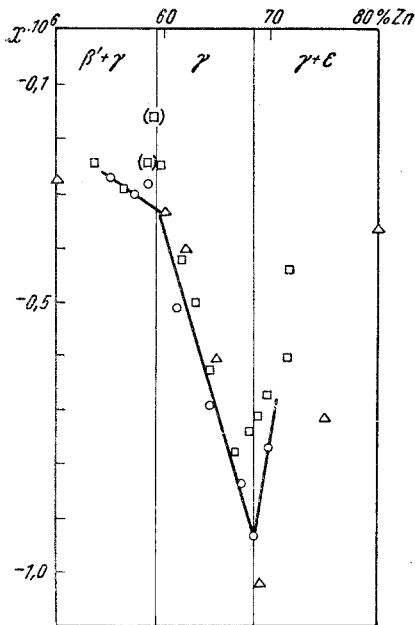


Abb. 3. Kupfer—Zink.

△: Messungen von *Endo*. □: Messungen von *Smith*. ○: Eigene Messungen.

Der Aufbau ist ebenfalls vollkommen aufgeklärt. Auf Grund unserer Gefügebeobachtungen an Cu—Cd-Legierungen (48 Std. bei 400° gegläht) dürfte der γ -Bereich etwas weiter nach der Cd-reichen Seite zu liegen, als bei *M. Hansen*²⁶ angegeben²⁷. Das folgt auch aus der Lage des Suszeptibilitätsminimums, sowohl was unsere Messungen als auch die damit gut übereinstimmenden Ergebnisse von *C. S. Smith* anlangt. Die γ -Phase wurde in unseren Legierungen röntgenographisch kontrolliert und man findet für die χ -

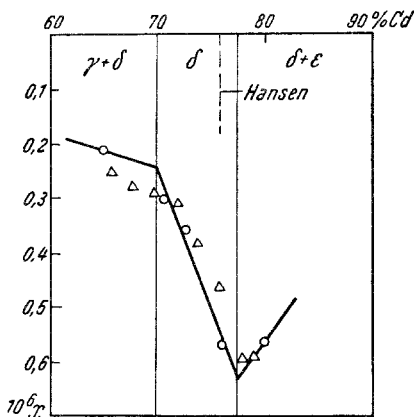


Abb. 4. Kupfer—Cadmium.

△: Messungen von *Smith*. ○: Eigene Messungen.

Werte den in Abb. 4 wiedergegebenen Verlauf. Derselbe ist dem im System Cu—Zn ähnlich, nur erscheint das Minimum weniger ausgeprägt.

3. Kupfer—Quecksilber.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen sind hier recht unvollkommen. Es fällt auf, daß die *H.-R.-gamma*-Phase nicht bei der Valenzelektronenkonzentration (V. E. K.) 21/13 liegt. Die bei 100° 150 Std. geglähten Proben mit 22, 25 und 28% Cu wurden röntgenographisch identifiziert und zeigten die charakteristischen Linien der *H.-R.-gamma*-Struktur. Nach

²⁶ *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

²⁷ Hier und im folgenden werden die Phasen immer nach *Hansen* bezeichnet, falls nicht im Text ausdrücklich anders bemerkt.

magnetischen Messungen von *Bhatnagar* und *Kapur*¹³ (loc. cit.) sollte in diesem System eine lineare Überlagerung der Werte von Kupfer und Quecksilber auftreten. Es ergab sich bei unseren Messungen, daß die *H.-R.- γ* -Phase wohl sehr schwach, aber nicht anomal diamagnetisch ist (Abb. 5). Allerdings konnten wir keine Additivität der χ -Werte beobachten²⁸, wie *Bhatnagar* und *Kapur*.

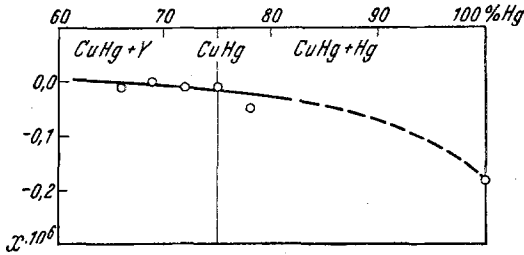


Abb. 5. Kupfer—Quecksilber.
O: Eigene Messungen.

Hansen zu finden ist, als gesichert anzusehen. Neuere Arbeiten geben allerdings bei 350° einen Zerfall von δ in $\alpha + \epsilon$ an²⁹.

Die untersuchten Legierungen wurden 48 Std. bei 400° gegliht und abgeschreckt. Eine Legierung mit 68,0% Cu ist homogen, ihre röntgenographische Überprüfung zeigt die typischen Linien der *H.-R.- γ* -Phase. Gegenüber den Angaben von *Endo* zeigen unsere Werte stärkeren Diamagnetismus (Abb. 6). Der Verlauf der eigenen Messungen weist, entsprechend dem sehr schmalen Homogenitätsbereich, etwa zwei Gerade auf, die sich in δ schneiden. Zur Festlegung eines Abfalles der χ -Werte im homogenen δ -Bereich gegen die Sn-reiche Seite zu, wie er in Analogie

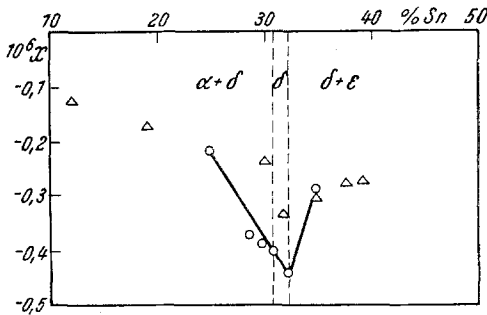


Abb. 6. Kupfer—Zinn.
 Δ : Messungen von *Endo*. O: Eigene Messungen.

zu den bisher besprochenen Systemen anzunehmen wäre, ist die Zahl der Meßpunkte zu gering. Wir glauben, daß auch die Messungen von *Endo* unzureichend sind, um einen solchen Verlauf für gesichert zu halten.

5. Kupfer—Silicium.

Das Zustandsdiagramm hat ein außerordentlich verwickeltes Aussehen, die Angaben in der Literatur widersprechen einander zum

²⁸ Diese Autoren bemerken allerdings, daß nur bei frisch hergestellten Proben Additivität besteht; bei länger gelagerten Proben geht der Diamagnetismus zurück.

Teil²⁹. Das gilt einerseits für das Gebiet um 6% Si, wo nach neueren amerikanischen Darstellungen eine α -Phase existieren soll, die bei rund 550° in $\alpha + \gamma$ zerfällt. Andererseits bestehen Unsicherheiten bezüglich der ε -Phase, die nach *S. Arrhenius* und *A. Westgren*³⁰ unterhalb 620° entstehen soll, während sie in der erstzitierten Arbeit bis etwa 800° beständig angegeben wird³¹. Wegen der Unübersichtlichkeit des Zustandsdiagramms wurden zur Ergänzung der Gefügeuntersuchungen mehrere Röntgenaufnahmen gemacht. Die geglühten Proben mit 5,69; 6,26 und 7,68% Si sind eindeutig zweiphasig; sie enthalten $\alpha + \text{Cu}_5\text{Si}$. Die geglühten Proben mit 8,59% Si und 9,10% Si sind im Gefüge praktisch homogen: Cu_5Si (β -Manganstruktur). Eine getemperte Legierung mit 10,12% Si ist heterogen und besteht aus $\text{Cu}_5\text{Si} + \eta$ -Phase. Die Zuordnung der Meßwerte zu den gefundenen Phasen mag hier wohl nicht völlig zweifelsfrei sein. Es wurden daher die magnetischen Messungen besonders kritischer Stellen wiederholt. Ein genauer Verlauf unter Berücksichtigung der Phasengrenzen kann hier wegen der geringen Zahl von Maßpunkten nicht angegeben werden. Es ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß die Cu_5Si -Phase an der kupferreichen Seite anomal diamagnetisch ist, während die Si-reiche Seite dieser Phase sogar ein wenig paramagnetisch ist (Abb. 7). Um zu prüfen, ob allgemein Phasen mit

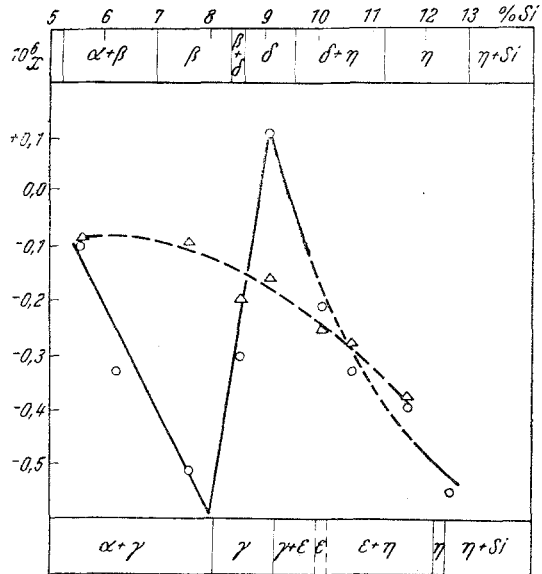


Abb. 7. Kupfer—Silicium.
 O: Geglühte Legierungen. Δ: Abgeschreckte Legierungen.
 Die Angaben am oberen Ende des Diagramms geben den Aufbau abgeschreckter Proben; unten stehen die Phasen, die in geglühten Legierungen auftreten.

andere Phasen mit

²⁹ Metals Handbook, 1948 edition (The american society for metals, Cleveland, 1948).

³⁰ Siehe *Hansen* (loc. cit.).

³¹ Ein Teil der untersuchten Legierungen wurde aus der Schmelze abgeschreckt, ein anderer Teil zuerst 24 Stdn. bei 650° und anschließend 24 Stdn. bei 550° getempert. Diese Glühung erfolgte mit Rücksicht auf die oben angegebene Bildungstemperatur der ε -Phase nach *Arrhenius* und *Westgren*.

β -Manganstruktur anomal diamagnetisch sind, wurde die entsprechende Silber-Aluminium-Phase hergestellt, die in der Tat kräftigen anomalen Diamagnetismus zeigte.

Es müßte möglich sein, hier die oben erwähnte Theorie von Jones über den anomalen Diamagnetismus der Hume-Rothery- γ -Phasen anzuwenden. Die Phasen vom β -Mangantyp kristallisieren in einem Gitter mit 20 Atomen in der Elementarzelle. Das Volumen der Kugel, die man in den innersten Brillouin-Polyeder einschreiben kann, beträgt hier nach Mott und Jones (loc. cit.) 1,41 Elektronen pro Atom. Es ist nun bekannt, daß die Phasen

vom β -Mangantyp bei einer V. E. K. von $3/2$ auftreten. Dies übersteigt das Fassungsvermögen der eingeschriebenen Kugel um 0,09 Elektronenzustände pro Atom. Es scheinen also hier grundsätzlich die gleichen Verhältnisse vorzuliegen, wie bei den Hume-Rothery- γ -Phasen, wo nach obigen Autoren ebenfalls 0,09 Elektronen pro Atom über das Fassungsvermögen der entsprechenden Kugel hinaus vorhanden sind, was dann zu Überlappung und starker

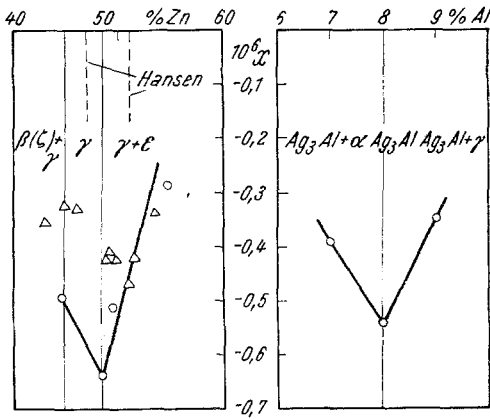


Abb. 8. Silber—Zink und Silber—Aluminium.
 Δ: Messungen von Smith. O: Eigene Messungen.

ker Krümmung der Fläche der Energieverteilung Anlaß gibt.

Bemerkenswert ist ferner das Auftreten von anomalem Diamagnetismus in der η -Phase, deren Gitter kompliziert und bis jetzt unbekannt ist. Anhaltspunkte für das Bestehen einer ϵ -Phase haben wir nicht gefunden. Eine abgeschreckte Probe mit 9,10% Si, die etwa oberhalb der Cu_5Si -Phase beständig ist, soll ein den $H-R$ - γ -Phasen ähnliches Gitter haben. Das Diagramm läßt aber eher eine einfache Überstruktur vom B 2-Typ vermuten, was auch Arrhenius und Westgren bereits bemerkt haben. Die Legierung ist jedoch nicht anomal diamagnetisch.

Den verschiedenen Strukturen bei höherer Temperatur entsprechend ist der Verlauf der Suszeptibilitäten bei den abgeschreckten Legierungen anders. Es fehlt bei den Cu-reichen Legierungen die β -Manganphase und damit der Träger des anomalen Diamagnetismus. Erst gegen die η -Phase zu, die nach unseren Befunden keine Umwandlung mit der Temperatur erleiden dürfte (die Suszeptibilitäten der geglähten und der abgeschreckten Legierungen sind praktisch gleich), tritt anomaler Diamagnetismus auf.

6. Silber—Zink.

Im γ -Gebiet fehlen in diesem System sichere Angaben. Der in Abb. 8 angegebene Homogenitätsbereich paßt besser zu unseren Messungen als jener nach *Hansen*. Eine im Schliff homogene Legierung mit 50,4% Ag wurde zur Kontrolle röntgenographiert. Die Messungen von *Smith* stimmen hier nicht gut mit unseren Ergebnissen (an 48 Stdn. bei 500° geglühten Legierungen) überein. Das von uns gefundene Suszeptibilitätsminimum liegt wesentlich tiefer. Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist wieder ähnlich wie bei den schon erwähnten *H.-R.- γ* -Phasen. Es bleibt aber dieselbe Unsicherheit bezüglich des Verlaufes im Innern der Phase wie bei Cu—Sn.

7. Silber—Cadmium.

Im Gebiet der γ -Phase fehlen wieder gesicherte Daten. Es wurden Legierungen untersucht, die 48 Stdn. bei 450° getempert worden waren. Ein Röntgenogramm an einer heterogenen Legierung zeigte die *H.-R.- γ* -Struktur. Die magnetischen Messungen ergaben ein wesentlich schwächer ausgeprägtes Minimum als bei Silber—Zink. Unsere Meßwerte weichen teilweise von denen nach *Smith* merklich ab (Abb. 9).

Wir sind jedoch der Ansicht, daß mit Rücksicht auf die unvollkommene Meßmethodik, die dieser Autor verwendete — Zylindermethode mit Analysenwaage in der älteren, von *A. Knappwost*³² kritisierten Form —, unseren Werten eine größere Sicherheit zukommt.

8. Silber—Aluminium.

In diesem System, das genau bekannt ist, interessierte uns, wie bereits erwähnt, nur die Suszeptibilität der Ag_3Al -Phase. Es wurden daher röntgenographisch identifizierte Legierungen untersucht, die 24 Stdn. bei 550° und dann 48 Stdn. bei 400° getempert waren. Durch einen Suszeptibilitätswert von $\chi = -0,53 \cdot 10^{-6}$ ist hier das Auftreten von anomalem Diamagnetismus zweifellos sichergestellt (Abb. 8).

9. Gold—Zink.

Auch hier gibt es im Gebiete der uns interessierenden Strukturen keine präzisen Angaben. Die γ -Phase soll bei etwa 150° eutektoid zu

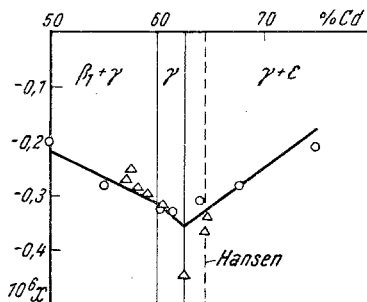


Abb. 9. Silber—Cadmium.

△: Messungen von *Smith*.

○: Eigene Messungen.

Der Homogenitätsbereich der γ -Phase dürfte, wie eingezeichnet, etwas schmaler sein als bei *Hansen* angegeben.

³² Z. Elektrochem. 47, 890 (1941); Z. physik. Chem., Abt. A 188, 246 (1941); 191, 261 (1942).

$\beta + \gamma_1$ zerfallen; die letztgenannte Kristallart geht an der Zn-reichen Seite in $\gamma_2 + \varepsilon$ über. Die mit γ , γ_1 , γ_2 bezeichneten Phasen sind alle untereinander ähnlich und haben relativ große Elementarzellen. Gefügeuntersuchungen stehen mit dem Diagramm nach *Hansen* im Einklang. Eine abgeschreckte Legierung mit 40% Zn zeigt röntgenographisch die *H.-R.- γ* -Phase. Sie hat von den untersuchten Gold—Zink-Legierungen die am stärksten negative Suszeptibilität. Aus der geringen Zahl unserer Messungen kann allerdings ein Suszeptibilitätsverlauf nicht angegeben werden. Da die eigentliche *H.-R.- γ* -Phase bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig ist, wurden weitere Untersuchungen nicht angestellt. Die Suszeptibilitäten seien nachstehend zahlenmäßig wiedergegeben.

Legierung	$10^6 \cdot \chi$	Legierung	$10^6 \cdot \chi$
65,0% Au, geglüht	— 0,23	45% Au, geglüht	— 0,20
60,0% Au, geglüht	— 0,21	60% Au, abgeschreckt . . .	— 0,36
55,0% Au, geglüht	— 0,04		

Interessant ist, daß die abgeschreckte Legierung mit 60% Au — im Gegensatz zu den geglühten Proben — ferromagnetische Bestandteile nicht zu enthalten scheint, das heißt, daß anscheinend die verunreinigende Phase erst beim Glühen auftritt (Ausscheidung). Dies ist aus den χ -1/*H*-Diagrammen sehr deutlich erkennbar.

10. Mangan—Zink.

Eine ausführliche Untersuchung des Zustandsschaubildes hat *J. Schramm*³³ gegeben³⁴, der allerdings die meisten Phasengrenzen nicht genau ermittelte. Gegenüber älteren Arbeiten (siehe *Hansen*) bestehen erhebliche Widersprüche. Wir konnten in diesem System im Gebiete der *H.-R.- γ* -Phase, deren Existenz röntgenographisch verifiziert wurde, keinen anomalen Diamagnetismus feststellen. Da jedoch in diesem System ferromagnetische Phasen auftreten, ist noch nicht erwiesen, ob der anomale Diamagnetismus wirklich fehlt.

Das Auftreten von Ferromagnetismus bei Mangan—Zink ist nicht überraschend, wurde aber unseres Wissens bis jetzt in der Literatur nicht beschrieben. Es ist eindeutig gesichert, daß hier der Ferromagnetismus nicht durch irgendwelche Verunreinigungen hervorgerufen wird³⁵. Das verwendete Elektrolytmangan enthält ebenso wie das Zink,

³³ Z. Metallkunde **32**, 399 (1946).

³⁴ Die Bezeichnungen beziehen sich auf die erwähnte Arbeit von *Schramm*.

³⁵ Auf eventuelle Nitridbildung ist dieser Ferromagnetismus nicht zurückzuführen, was peinlich genau geprüft wurde.

wie das $\chi \cdot 1/H$ -Diagramm zeigt, keine Spur ferromagnetischer Verunreinigungen (Abb. 2).

Bei den Proben mit 24,5 und mit 30,7% Mn konnten *Curie*-Punkte oberhalb Zimmertemperatur festgestellt werden. Es sei dazu bemerkt, daß der Abfall der Magnetisierung hierbei nicht sehr ausgeprägt verläuft; bei 24,5% Mn z. B. geht diese nur im Verhältnis 5 : 1 zurück. Die Umwandlung scheint sich auch über einen merklichen Temperaturbereich zu erstrecken³⁶. Es zeigte sich, daß bei den anderen untersuchten Legierungen, soweit sie im folgenden als ferromagnetisch beschrieben sind, diese Temperaturen zwischen 0° und rund — 100° C liegen. Auch hier ist der Abfall nicht sehr schroff. Unterhalb dieser Temperaturen verhalten sich diese Legierungen jedoch wie gewöhnliche ferromagnetische Körper, das heißt man kann sie mit einem Permanentmagneten aufheben. Interessant sind die an den Proben mit 24,5 und 30,7% Mn festgestellten Hystereseerscheinungen. Nach dem raschen Abkühlen solcher Legierungen, die vorher bis über den *Curie*-Punkt erwärmt waren, ist, wenn man unmittelbar anschließend mißt, lediglich ein starker Paramagnetismus zu beobachten; der volle Wert der Magnetisierung entwickelt sich erst langsam während etwa 30 Min.

Eine Probe mit 15,2% Mn, 96 Std. bei 300° gegläht, ist bei tiefen Temperaturen deutlich ferromagnetisch (allerdings nicht so stark, wie nach 48 Std. Glühung bei 450°). Sie enthält neben der *H.-R.- γ* -Phase (*I'*) noch geringe Mengen der hexagonal dichtgepackten ϵ -Phase, die einen beträchtlichen homogenen Bereich (9,5 bis 50%) hat. Eine vollkommene Homogenisierung der Probe gelang wegen der tiefen Bildungstemperatur der Phase nicht. Demnach genügen die geringen Mengen an ferromagnetischer Phase, die die Probe noch enthält, um den etwa vorhandenen anomalen Diamagnetismus zu überdecken. Eine heterogene Legierung mit 12,8% Mn (96 Std. bei 300° gegläht) zeigt ähnliche magnetische Erscheinungen wie die eben besprochene Probe.

Eine Probe mit 8,9% Mn weist nach rascher Abkühlung im Röntgenogramm fast reines ϵ auf, obwohl sie nach *Schramm* bereits im δ_1 -Bereich liegen sollte. Sie zeigt bei tiefen Temperaturen ein deutlich ferromagnetisches Verhalten. Nach 96stündiger Glühung bei 300° verschwindet ϵ zugunsten der δ_1 -Phase. Die dann fast homogene Probe konnte bereits mit unserer Apparatur untersucht werden. Es ergab sich $\chi = + 5,40 \cdot 10^{-6}$. Es wäre denkbar, daß dieser starke Paramagnetismus mit Resten der ϵ -Phase zusammenhängt. Dabei ist jedoch bemerkenswert, daß die $\chi \cdot 1/H$ -Diagramme dieser Legierung und auch der weiter unten besprochenen mit 5,9% Mn keine Spur einer ferromagnetischen Verunreinigung erkennen lassen (Abb. 2).

³⁶ Ähnliche Erscheinungen werden bei *W. Gerlach*, Z. Metallkunde 40, 281 (1941), beobachtet.

Die Zn-reichste Legierung (5,9% Mn), die nach *Schramm* den Zinkmischkristall enthalten soll, ist in ungekühltem Zustand noch ungefähr so stark paramagnetisch wie reines Mangan (!). Das Gefüge zeigt eine peritektische Reaktion, bei der man nach Ätzung braune Kerne erkennen kann. Nach Glühung (96 Stdn. bei 300°) sinkt der Paramagnetismus dieser Probe bis auf $\chi = + 3,20 \cdot 10^{-6}$ und im Gefüge sind die Kerne verschwunden. Eine Legierung mit 24,5% Mn — 48 Stdn. bei 350° gegläht, also etwas oberhalb der von *Schramm* in diesem Gebiet angegebenen peritektischen Umwandlungstemperatur — ergibt im Röntgendiagramm eindeutig ε . Diese Phase ist auch bei Zimmertemperatur ferromagnetisch, ihr Curie-Punkt liegt bei rund 100° C. Eine langsam abgekühlte Probe mit 30,7% Mn hat ein heterogenes, eutektoides Gefüge und dürfte aus ($\varepsilon + \beta$) bestehen. Der Ferromagnetismus ist hier weniger ausgeprägt, der Curie-Punkt liegt etwas tiefer. Nach diesem Verhalten ist zu schließen, daß der Ferromagnetismus an die ε -Phase gebunden ist.

Nach den Überlegungen von *H. Bethe* und *A. Sommerfeld*³⁷ muß das Verhältnis $r_{\text{Gitter}}/r_{\text{Schale}}$ für Gitter von Übergangsmetallen > 3 sein, damit Ferromagnetismus auftritt. Für Mangan liegt dieser Quotient bei etwa 2,97, so daß man systematisch zu ferromagnetischen Legierungen gelangt, wenn man durch Zusätze die Abstände zwischen den Manganatomen aufweitet.

Eine unmittelbare Beziehung besteht zwischen der hexagonal dicht gepackten Phase $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ ³⁸ und der Mn—Zn- ε -Phase. Der Curie-Punkt von $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ wurde von *H. Potter*³⁹ zu 117° C bestimmt. Da Zinn einen viel größeren Radius als Zink besitzt, genügen zur entsprechenden Vergrößerung einer fiktiven Manganzelle vom A 3-Typ viel weniger Atome als bei Zink. Die Gitterkonstanten lassen dies erkennen:

$\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$: $a = 2,825$ A. E.; $c/a = 1,595$ ⁴⁰.

Mn—Zn- ε -Phase: $a = 2,757$ A. E.; $c/a = 1,609$ (für 20,1 At-% Mn).

Entsprechend dem Verhältnis $r_{\text{Gitter}}/r_{\text{Schale}} = 3,01$ für ε (Mn—Zn) bzw. 3,12 für $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ liegen die Curie-Temperaturen für Mn—Zn tiefer und nehmen für Zink-ärmere Proben ab⁴¹.

Allerdings bestehen bei ε (Mn—Zn) einige Besonderheiten. Man kann ja bei dem erheblichen Zinküberschuß nicht mehr recht von einem Mangan-Trägergitter sprechen, wie bei $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$. Ferner ist der Befund merkwürdig, daß hier die Hochtemperaturphase ferromagnetisch ist,

³⁷ *A. Sommerfeld* und *H. Bethe*, Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, S. 595 ff.

³⁸ *H. Nowotny* und *H. Schubert*, Z. Metallforsch. 1, 17 (1946).

³⁹ *Philos. Mag. J. Sci.* (7), 12, 255 (1931).

⁴⁰ Angegeben ist die halbe a -Achse, da eine Überstruktur nach $2a$ vorliegt.

⁴¹ Manganradius mit 1,31 A. E., *J. Schramm*, Z. Metallkunde 30, 327 (1938), angenommen.

obwohl man weiß, daß z. B. bei den *Heusler*-Typen — und um eine solche Art von Ferromagnetismus muß es sich hier handeln — der Ferromagnetismus an eine Ordnungsstruktur gebunden ist. Der entsprechende Ordnungstyp in unserem Fall wäre das $MnZn_3$ (Ll_2 -Typ), die kubische, bei Raumtemperatur beständige α -Phase. Im hexagonalen Gitter käme ein DO_{19} - oder ein Ni_3Ti -Typ in Frage.

Wegen des geringen Unterschiedes im Streuvermögen von Mangan und Zink kann jedoch die Ordnung im hexagonalen Gitter ebensowenig wie bei der kubischen Phase in einfacher Weise nachgewiesen werden. Andeutungen von Überstrukturlinien sind in unseren Pulveraufnahmen nicht zu finden.

Daß für das Auftreten des Ferromagnetismus die Zahl der Manganatome nicht notwendig überwiegen muß, zeigen die *Heusler*-Phasen selbst. Hier hat man ja ebenfalls einen Überschuß an fremden Atomarten; man kann die *Heusler*-Legierung zum Vergleich in folgender Weise schreiben: $CuCuAlMn$. Die Zusammensetzung der ϵ -($Mn-Zn$)-Phase wäre dann ganz analog $ZnZnZnMn$; nur ist im ersteren Falle die Koordinationszahl 8, in unserem Falle 12.

Die Ordnungstendenz und damit die Spinparallelstellung dürfte mit zunehmendem Zinkgehalt nach dem Überschreiten der Konzentration Zn_3Mn teilweise wieder abnehmen, so daß der größere $Mn-Mn$ -Abstand und dessen günstiger Einfluß auf das Austauschintegral zum Teil wieder kompensiert wird. Das zeigt auch das Verhalten der zinkreicheren Legierungen.

11. Nickel—Zink.

Das System ist ausführlich studiert. Neuere Untersuchungen von *J. Schramm*⁴² machen im Gebiete der $H-R-\gamma$ -Phase noch eine peritektische Reaktion $\gamma + \Gamma = \Gamma_1$ wahrscheinlich⁴³. Eigene Röntgenaufnahmen lassen an den Proben mit 74,4% bzw. 84,6% Zn ⁴⁴ nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich ihrer Struktur erkennen. Dies würde

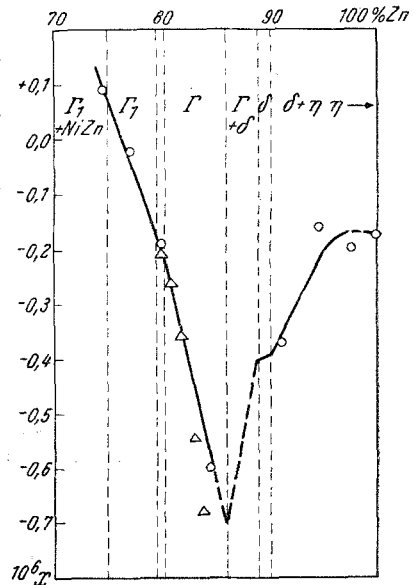


Abb. 10. Nickel—Zink.
 Δ: Messungen von Dorfman-Sidorow.
 ○: Eigene Messungen.

⁴² Z. Metallkunde 30, 122, 131, 327 (1938).

⁴³ Die Bezeichnungen stimmen mit denen von *Schramm* überein.

⁴⁴ Die untersuchten Legierungen waren 48 Stdn. bei 450° getempert.

die Existenz von Γ_1 bestätigen, allerdings enthält die Legierung mit 74,4% Zn im Gefüge etwas γ . Sie ist schwach paramagnetisch, das heißt, daß NiZn Paramagnetismus zeigt.

Der Verlauf der Suszeptibilitäten ist wieder der für die $H.-R.-\gamma$ -Phasen typische (Abb. 10); es treten kräftige anomal diamagnetische Werte auf, die etwas oberhalb der Meßpunkte von *Dorfman-Sidorow* liegen. Auf der Nickelseite stimmen die eigenen Werte jedoch vorzüglich mit denen dieser Autoren überein. Es ergibt sich demnach ein geschlossener Gang der χ -Werte zwischen 0 und 25,6% Ni. Wie bei Kupfer—Zink hat der anomale Diamagnetismus wieder an der zinkreichen Seite der Γ -Phase seinen Höchstwert.

12. Nickel—Cadmium.

Es existieren hier nur wenige, unsichere Angaben über das Zustandsdiagramm²⁶. Das Vorkommen einer $H.-R.-\gamma$ -Phase ist aber gesichert und wurde von uns röntgenographisch bestätigt. Der Homogenitätsbereich dieser Phase liegt aber nicht eindeutig fest. Es wurde daher von uns nur stichprobenartig, an 48 Stdn. bei 400° getemperten Legierungen auf das Vorkommen von anomalem Diamagnetismus geprüft. Wir fanden an einer Probe mit 4,7% Ni, die nach dem Röntgendiagramm Ni_5Cd_{21} enthält, eine merklich anomale Suszeptibilität. Proben mit 7,3 und 9,6% Nickel weisen bereits eine Zunahme der Werte auf, so daß man den Bereich der $H.-R.-\gamma$ -Phase etwas gegen Cadmium verschoben annehmen kann (Abb. 11). Eine Nickel-Cadmium-Legierung mit 11,9% Ni war bereits ferromagnetisch, wobei allerdings nicht sicher ist, ob dieser Ferromagnetismus nicht auf Verunreinigungen durch ungelöstes Nickel zurückzuführen ist.

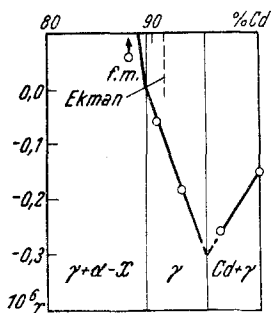


Abb. 11. Nickel—Cadmium.
f. m. bedeutet ferromagnetisch.

13. Palladium—Zink.

Außer einer röntgenographischen Untersuchung von *W. Ekman*⁴⁵, der die $H.-R.-\gamma$ -Struktur der Phase Pd_5Zn_{21} feststellte, liegen hier keine Daten vor. Durch eigene Beobachtung wurde die Existenz dieser Phase bestätigt und ferner die anschließende Phase PdZn (Ll_0 -Typ) gefunden⁴⁶.

Magnetische Messungen an 48 Stdn. bei 500° geglähten Legierungen ergeben hier wieder einen sehr ausgeprägten anomalen Diamagnetismus (Abb. 12); so hat eine Legierung mit 25,5% Pd eine Suszeptibilität von $\chi = -0,785 \cdot 10^{-6}$.

⁴⁵ Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 10, 1 (1930); Ref. J. Inst. Metals London 50, 477 (1932).

⁴⁶ H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. 81, 679 (1950).

Interessant ist der Anstieg zu hohen paramagnetischen χ -Werten mit zunehmendem Pd-Gehalt. Auf Grund des Gefüges kann man die in Abb. 12 wiedergegebenen Phasengrenzen ungefähr festlegen. Auch in diesem System scheint mit großer Sicherheit der anomale Diamagnetismus an der zinkreichen Seite seinen Höchstwert zu erreichen.

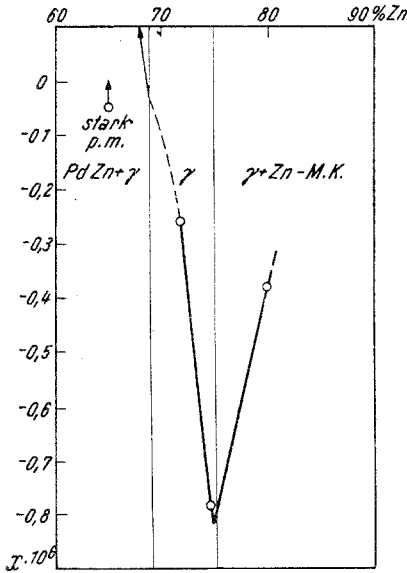


Abb. 12. Palladium—Zink.
p. m. bedeutet paramagnetisch.

Der Paramagnetismus ist derart kräftig, daß er ohne Abänderung unserer Apparatur nicht gemessen werden konnte. Es ist leicht möglich, daß solche Legierungen bereits

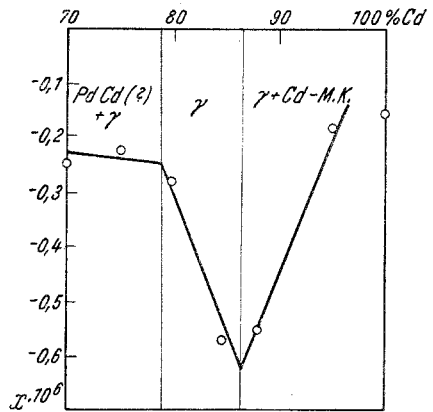


Abb. 13. Palladium—Cadmium.

ferromagnetischen Charakter haben. Die stark paramagnetische (bzw. ferromagnetische) Phase ist demnach PdZn, eine typische Ordnungsstruktur. Der Vergleich mit dem dazu isotypen CoPt zeigt, daß sich hier die Verhältnisse gerade umkehren. Bei dem Paar Co—Pt sind nämlich die Co—Pt-Mischkristalle ferromagnetisch, CoPt selbst ist jedoch paramagnetisch. Das ist auch verständlich, da ja bei Legierungen, deren einer Partner an sich ferromagnetische Eigenschaften hat, der Einbau fremder Atome anders wirken muß, als bei solchen, bei denen das Austauschintegral durch Gitteraufweitung gerade noch positiv wird. Es sei noch darauf hingewiesen, daß abgeschreckte Legierungen aus dem Gebiete über 35% Pd keinen nennenswerten Paramagnetismus zeigen. Dies kann darin begründet sein, daß die Ordnungsphase PdZn an ihrer Ausbildung verhindert wird.

14. Palladium—Cadmium.

In diesem System fehlen ebenfalls außer einer Arbeit über die γ -Phase von W. Ekman und A. Westgren⁴⁵ jegliche Angaben. Eine kurze mikro-

graphische und röntgenographische Untersuchung Cd-reicher Legierungen, die sämtlich 48 Stdn. bei 400° gegläht worden waren, ergab bis 30% Pd lediglich das Auftreten des Cd-Mischkristalls und der *H.-R.-γ*-Phase. In Übereinstimmung damit stehen auch hier die magnetischen Untersuchungen; es ergibt sich wieder anomaler Diamagnetismus (Abb. 13). Der Minimalwert wird erwartungsgemäß bei der Cd-reichen Grenze beobachtet. Das Minimum ist weniger kräftig als bei Pd—Zn. Ebenso fällt auf, daß hier kein Paramagnetismus der angrenzenden Phase in Erscheinung tritt.

15. Platin—Zink und Platin—Cadmium.

Beide Systeme wurden wieder nur stichprobenartig untersucht. Die Existenz der *H.-R.-γ*-Phasen wurde in beiden Systemen bestätigt⁴⁷. Die Glühung der Pt—Zn-Legierungen erfolgte 48 Stdn. bei 500°, die der Pt—Cd-Legierungen ebenso lange bei 400°. Bei Platin—Zink waren Proben mit höherem Pt-Gehalt stark paramagnetisch bzw. ferromagnetisch mit denselben Vorbehalten wie bei Pd—Zn. Eine Legierung mit 30,0% Pt zeigte jedoch bereits anomalen Diamagnetismus: $\chi = -0,49 \cdot 10^{-6}$. Im System Pt—Cd wurde dagegen gewöhnlicher Diamagnetismus gefunden. Bedenkt man aber, daß wegen der Additivität der Suszeptibilitäten im heterogenen Bereich ein paramagnetischer Wert resultieren müßte, so ist auch dieses Verhalten als anomal anzusprechen. Die bei Pt—Cd erhaltenen Werte seien unten numerisch wiedergegeben, da ein Zusammenhang in der graphischen Darstellung nicht hervortritt:

Gew. % Platin	$10^6 \cdot \chi$
40,0	+ 0,10
38,3	± 0,00
30,0	— 0,10
27,2	— 0,18

Schlußfolgerungen.

Aus den magnetischen Messungen kann man daher mit Sicherheit folgende Regelmäßigkeiten erkennen:

1. *Wie seit längerem angenommen, sind tatsächlich fast alle H.-R.-Phasen anomal diamagnetisch.*
2. *Nicht mehr anomal diamagnetisch ist die γ-Phase im System Cu—Hg, ebenso kann man auch Pt₅Cd₂₁ nach obigen Befunden nicht mehr als anomal diamagnetisch ansprechen.*
3. *Mit zunehmendem Atomgewicht des B-Partners wird der anomale Diamagnetismus (spezifische Suszeptibilität) systematisch schwächer, wie Abb. 14 zeigt.*

⁴⁷ Vermutlich besteht eine PtCd-Phase mit Ll₀-Typ.

Dies bedeutet, daß die atomaren Werte der Minima bei derartigen Phasen *wenig* verschieden sind. Betrachtet man in Abb. 14 die Reihe der A-Metalle, von unten nach oben, so tritt beim Nickel zum erstenmal keine Quecksilberphase mehr auf; dasselbe gilt von Platin; bei Gold existiert schließlich nicht einmal mehr mit Cadmium eine γ -Phase. Ob dieser Darstellung eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, sei dahingestellt.

4. *Anomaler Diamagnetismus tritt auch bei Gittern vom β -Mangantyp auf.*

Man kann dies, wie eingangs erwähnt, aus dem Aufbau und der Auffüllung ihrer Brillouin-Zonen verstehen. Ähnlich müssen die Verhältnisse bei der η -Phase im System Cu—Si liegen.

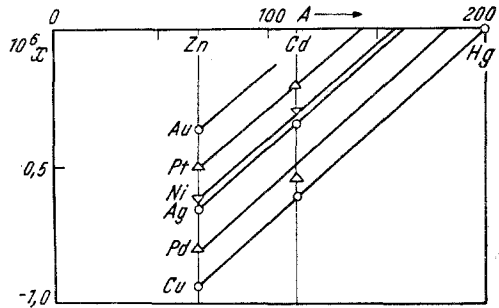


Abb. 14. Minimalsuszeptibilitäten als Funktion des Atomgewichtes der B-Metalle.

Zusammenfassung.

Die Theorien des anomalen Diamagnetismus werden besprochen und eine Zusammenstellung der bisher erschienenen Untersuchungen über anomalen Diamagnetismus in *Hume-Rothery- γ* -Phasen gegeben. Es wird eine Apparatur beschrieben, die in Anlehnung an die Methode nach *Weiß-Foëx* gebaut wurde. Dabei ist eine Aufhängung durch ein starres Pendel ersetzt. Es wird gezeigt, daß die Methode des Vergleiches maximaler Kraftwirkungen bei Messungen an schwachmagnetischen Stoffen zu erheblichen Fehlern führen kann, weshalb sie von uns nicht angewandt wurde. Die Genauigkeit der verwendeten Methode wird diskutiert.

Legierungen aus den Systemen: Cu—Zn (Cd, Hg, Si, Sn); Ag—Zn (Cd, Al); Au—Zn; Ni—Zn (Cd); Mn—Zn; Pd—Zn (Cd); Pt—Zn (Cd) wurden in ihrem Aufbau untersucht und magnetisch gemessen.

Die Suszeptibilitäten der verwendeten Metalle werden bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

Bei den Systemen: Cu—Zn (Cd, Sn), Ni—Zn, Ag—Zn (Cd) konnten die bekannten Ergebnisse über den anomalen Diamagnetismus im wesentlichen bestätigt werden.

Anomaler Diamagnetismus wurde erstmalig bei den *Hume-Rothery- γ* -Phasen von Ni—Cd, Pd—Zn (Cd) und Pt—Zn festgestellt. Ferner auch bei Cu_5Si sowie bei Ag_3Al — beides Phasen mit β -Mangantyp — ebenso bei der η -Phase im System Cu—Si. Dagegen verhalten sich die *H.-R.- γ* -Phasen in Pt—Cd und Cu—Hg normal diamagnetisch.

Auf die mögliche Anwendung der Theorie von *Jones* über den anomalen Diamagnetismus der *H.-R.- γ* -Phasen auf Gitter vom β -Mangantyp wird hingewiesen. Im System Mn—Zn wird Ferromagnetismus festgestellt, der wahrscheinlich an die hexagonal dicht gepackte ϵ -Phase gebunden ist.

In den Systemen Pt—Zn und Pd—Zn wurden in unmittelbarer Nähe der anomal diamagnetischen *Hume-Rothery- γ* -Phasen stark paramagnetische Verbindungen gefunden; bei Pd—Zn ist es die Phase PdZn (L_0 -Typ).

Es kann gezeigt werden, daß ein charakteristischer Zusammenhang des Minimums der anomal diamagnetischen Suszeptibilität in *Hume-Rothery- γ* -Phasen mit dem Atomgewicht der beteiligten Metalle besteht. Damit scheint es möglich zu sein, auf die Existenz von *Hume-Rothery- γ* -Phasen in ähnlichen Systemen zu schließen.