

# Magnetische Untersuchungen zur Kinetik der Entmischung Heuslerscher Legierungen in der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl—Cu<sub>3</sub>Al bei niedrigen Temperaturen

Von A. KNAPPWOST, H. PAPADIMITRAKI und F. THIEME

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 19 a, 143—149 [1964]; eingegangen am 20. Oktober 1963)

*Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Bei der sogenannten Alterung von bei Temperaturen  $> 800^{\circ}\text{C}$  homogenisierten HEUSLERSCHEN Legierungen in der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl—Cu<sub>3</sub>Al tritt Kollektivparamagnetismus auf. Die bei der Entmischung entstehenden Bereiche sind demnach, ebenso wie beim früher von uns untersuchten Hochtemperaturzerfall, eindomäig. Aus der spontanen Magnetisierung des Cu<sub>2</sub>MnAl lässt sich durch Ausnutzung des gekrümmten Teils der LANGEVIN-Funktion nach der Argumentmethode die Ausdehnung der Bereiche zu  $\approx 20 \text{ \AA}$  ermitteln. Während aber die kollektivparamagnetische Suszeptibilität der beim Hochtemperaturzerfall entstehenden Bereiche exakt dem CURIESCHEN Gesetz genügt, treten bei der Entmischung bei niedrigen Temperaturen ( $< 120^{\circ}\text{C}$ ) erhebliche Abweichungen vom CURIESCHEN Gesetz für kollektivparamagnetische Bereiche auf, die durch einen Gang der CURIE-Temperatur in den spontan magnetisierten Bereichen erklärt werden müssen. Innerhalb der Bereiche muß deshalb ein Konzentrationsgefälle vorliegen. Die Alterung besteht danach in einer einphasigen Entmischung, wobei Komplexe mit einem Cu<sub>2</sub>MnAl-Kern entstehen. Die Aktivierungsenergie der Entmischung liegt zwischen den Grenzen 9000 und 11 000 cal/Mol.

Das Auftreten von Ferromagnetismus in den ternären Legierungen des Systems Cu-Mn-Al in der Umgebung der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnAl hat nach der Entdeckung des Ferromagnetismus in MnSn-Legierungen durch FR. HEUSLER<sup>1</sup> zu zahlreichen Arbeiten geführt, die zur Klärung der komplizierten Verhältnisse in diesem System beigetragen haben<sup>2</sup>. Als Ergebnis der Arbeiten von PERSSON<sup>3</sup>, POTTER<sup>4</sup>, BRADLEY und RODGERS<sup>5</sup>, insbesondere aber der grundlegenden Untersuchung von O. HEUSLER<sup>6</sup> steht fest, daß der Ferromagnetismus in diesen Legierungen an die sich vom Cu<sub>3</sub>Al herleitende Verbindung Cu<sub>2</sub>MnAl gebunden ist. Das Cu<sub>2</sub>MnAl ist analog dem Fe<sub>3</sub>Al (B 32-Typ) aufgebaut, wobei Mn und Al ein Kochsalzgitter bilden, in dem kubisch-raumzentriert die Cu-Atome sitzen. Wir schließen nun für die folgenden Betrachtungen die Legierung der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnAl aus. Diese zeigt nach BRADLEY und RODGERS<sup>5</sup> in verschiedenen Temperaturgebieten überraschende Strukturen, die sich auch magnetisch wesentlich von Legierungen in der Umgebung des Cu<sub>2</sub>MnAl, z. B. in der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl und Cu<sub>3</sub>Al, unterscheiden, worauf wir in einer anderen Arbeit eingehen werden<sup>7</sup>.

Betrachten wir also nur Legierungen in der Umgebung der Zusammensetzung Cu<sub>2</sub>MnAl, so haben wir zwei verschiedene Arten der Entstehung der Überstruktur Cu<sub>2</sub>MnAl und damit des Ferromagnetismus in diesen Legierungen zu unterscheiden:

1. Durch Zerfall von vorher bei Temperaturen  $> 800^{\circ}\text{C}$  homogenisierten, anschließend abgeschreckten Legierungen bei Temperaturen  $> 210^{\circ}\text{C}$  in das reine Cu<sub>2</sub>MnAl und je nach Temperaturgebiet eine oder mehrere Restphasen;
2. durch einen Ordnungsprozeß in den homogenisierten, dann abgeschreckten Legierungen bei Temperaturen  $< 120^{\circ}\text{C}$ , den wir nach unseren magnetischen Untersuchungen als einphasige Entmischung zu Komplexen mit Cu<sub>2</sub>MnAl als Kern auffassen müssen.

Röntgenographisch sind diese Entmischungsvorgänge wegen der Kleinheit der ausgeschiedenen Bereiche und bei dem ähnlichen Streuvermögen von Cu und Mn nur schwierig zu studieren. Nachdem uns in einer vorangegangenen Arbeit<sup>8</sup> der Nachweis gelang, daß beim Hochtemperaturzerfall solcher Legierungen das ausgeschiedene Cu<sub>2</sub>MnAl kollektivparamagnetisch ist, also aus eindomäigen Bereichen

<sup>1</sup> FR. HEUSLER, Verh. Deutsch. Phys. Ges. V, 219 [1903].

<sup>2</sup> Literatur bei O. HEUSLER, Ann. Phys., Lpz. (5) 19, 155 [1934].

<sup>3</sup> E. PERSSON, Z. Phys. 57, 115 [1929].

<sup>4</sup> H. H. POTTER, Proc. Phys. Soc., Lond. 41, 135 [1929].

<sup>5</sup> A. J. BRADLEY u. J. W. RODGERS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 144, 340 [1934].

<sup>6</sup> O. HEUSLER, l. c.<sup>2</sup>.

<sup>7</sup> Die Naturwiss., demnächst.

<sup>8</sup> A. KNAPPWOST u. H. PAPADIMITRAKI, Z. Phys. Chem., N. F. 32, 51 [1962].



vom Volumen  $v$  und der spontanen Magnetisierung  $I_{sp}$  besteht, die der LANGEVIN-Funktion genügen, erhofften wir auch die Kinetik der Entmischung der Legierungen bei den niedrigen Temperaturen an dem erwarteten Kollektivparamagnetismus und damit die Größe und das Wachstum der entstehenden spontan magnetisierten Komplexe verfolgen zu können.

## Experimentelles

### a) Herstellung und Homogenisierung der Proben

Die Legierungen wurden aus Elektrolyt-Kupfer, Elektrolyt-Mangan und Reinst-Aluminium in Graphit-Tiegel unter Argon-Atmosphäre in einem Hochfrequenz-Ofen geschmolzen. Wegen der Schwierigkeit der mechanischen Bearbeitung des Materials gossen wir daraus zylindrische Stäbchen von 2 mm  $\varnothing$  und 80 mm Länge nach dem Präzisions-Druckgußverfahren<sup>9</sup> in Hohlformen, die durch Einbetten von Wachsmodellen der Stäbchen in eine keramische Einbettmasse aus reinem Quarzmehl mit verseifendem Äthylsilikat hergestellt waren. Durch ein axiales Temperaturgefälle in den vorgewärmten Hohlformen ließ sich eine gerichtete Erstarrung und damit lunkerfreies Probenmaterial erreichen. Die Abkühlung erfolgte in Argonatmosphäre.

Zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts tempern wir die Proben bei 900 °C — die Soliduskurve verläuft bei  $\sim 940$  °C — in einer Argonatmosphäre in einer Graphitkammer, die zum Einfrieren des Gleichgewichts bei dieser Temperatur mit der in ihr liegenden Probe aus dem Ofen geschleudert wurde und die die Probe erst direkt über der Abschreckflüssigkeit freigab. Zum intensiven Abschrecken fiel die Probe senkrecht in einen weitmaschigen Drahtkorb, der von einer mit  $\sim 1,5$  m/sec fließenden 38-proz.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung von  $-25$  °C durchströmt wurde. Auf diese Weise erhielten wir extrem hohe und hinreichende, nicht durch eine Dampfblasenbildung an der Oberfläche der Probe herabgesetzte Abschreckgeschwindigkeiten.

Zur Entmischung bei Temperaturen  $< 120$  °C wurden die Proben verschieden lange in ein Petroleumbad gebracht. Ein Abschrecken zur Vornahme der magnetischen Messung erwies sich als nicht erforderlich.

### b) Magnetische Meßanordnung

Die Magnetisierungen bzw. Suszeptibilitäten der Proben bestimmten wir nach der bewährten Kraftmethode<sup>10</sup> in einem Elektromagneten. Die Probe hing an einem horizontalen Pendelbalken und tauchte zur Ermittlung der Magnetisierung  $I$  als Funktion der magnetischen Feldstärke  $H$  mit einer Stirnseite ins Feld  $H_{max}$  (Inter-

ferrikum). Am Ort der anderen Stirnseite der Probe war das Feld durch einen Fe-Hohlzylinder auf  $H \cong 0$  gebracht worden (Abb. 1).

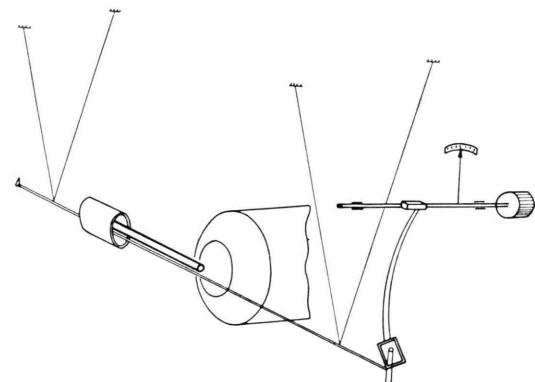


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Magnetisierung und der Suszeptibilität nach der Kraftmethode. Vorderer Polschuh nicht gezeichnet. Die zylindrische Probe muß zur Ermittlung der Magnetisierung mit einer Stirnseite in das Feld  $H \cong 0$  tauchen, erreicht durch abschirmenden Fe-Hohlzylinder. Zur Teilchengrößenbestimmung nach der Argumentmethode werden Polschuhe mit zwei Feldbereichen benutzt, deren Feldstärken sich nur wenig unterscheiden. Zur Kompensation der Kraft dient dann statt der Blattfeder ein am Pendelbalken befestigtes Oerstättstäbchen, das einseitig in das homogene Feld einer Zylinderspule eintaucht. Kontrolle der Nullstellung bei der Kompensation durch Mikroprojektion.

In skalarer Schreibweise, die wir der Einfachheit halber durchweg anwenden, ergibt sich die Magnetisierung  $I(H)$  aus der Kraft  $K$  auf die Probe vom Querschnitt  $q$  wegen

$$K = q \int_0^{H_{max}} I(H) \, dH, \quad (1)$$

$$dK/dH_{max} = q I(H) \quad (2)$$

durch graphische Differentiation der  $K - H_{max}$ -Kurve. Zur Kompensation der hier zu erwartenden großen Kräfte ( $> 10^4$  dyn) diente eine auswechselbare geichte Blattfeder, die durch Drehen einer Achse gegen den horizontalen Pendelbalken gedrückt werden konnte. Dazu glitt ein mit Rhizinusöl geschmierter Drahtbügel am unteren Ende der Blattfeder über das T-förmige gläserne Endstück des Pendelbalkens.

Zur Messung bei tiefen Temperaturen befand sich zwischen den Polschuhen ein durch flüssigen Stickstoff gekühlter Kupferblock, durch dessen Bohrung der Pendelbalken mit der Probe schwingen konnte. Einzelheiten, auch über die Erzeugung von Zwischentemperaturen, haben wir früher mitgeteilt<sup>11</sup>.

Im Gegensatz zur Bestimmung der Magnetisierung ermittelten wir die kollektivparamagnetische Suszepti-

<sup>9</sup> A. KNAPPWOST u. F. THIEME, Z. Elektrochem. **60**, 1175 [1960].

<sup>10</sup> A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **63**, 278 [1959].

<sup>11</sup> A. KNAPPWOST u. W. GUNSSER, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 588 [1963].

bilität nach der Felddifferenzenmethode<sup>12</sup>, um bei Anwendung der Argumentmethode<sup>13</sup> zur Berechnung des Bereichsvolumens  $v$  der spontan magnetisierten Bereiche aus einem experimentell auffindbaren definierten Argumentbetrag  $I_{sp} v H / (k T)$  ( $k$ : BOLTZMANN-Konstante,  $T$ : absolute Temperatur) der LANGEVIN-Funktion einen aus zwei nicht sehr verschiedenen Feldstärken  $H_{max}$  und  $H_2$  gebildeten Mittelwert  $H = \frac{1}{2}(H_{max} + H_2)$  zur Berechnung des Bereichsvolumens ansetzen zu können.  $H$  konnte bis 16 000 Oe gesteigert werden. Die magnetische Versuchsanordnung unterschied sich von der in Abb. 1 wiedergegebenen dadurch, daß die Proben mit ihren Stirnseiten nicht wie in Abb. 1 in die Feldbereiche  $H_{max}$  und  $H_0$  tauchten, sondern in die Feldbereiche  $H_{max}$  und  $H_2$ , wobei hier  $H_2$  nur etwa 15% kleiner als  $H_{max}$  gewählt wurde. Geeignete Polschuhformen hierzu haben wir früher beschrieben<sup>14</sup>. Wegen der bei dieser Anordnung entsprechend kleineren Kräfte griffen wir zur Kraftkompensation auf unsere bewährte magnetische Kraftmeßeinrichtung, bestehend aus einem am horizontalen Pendelbalken befestigten magnetisier-ten Oerstít-Stäbchen, das einseitig bis zur Mitte in eine Zylinderspule eintauchte, zurück<sup>10</sup>.

## Meßergebnisse und Diskussion

### a) Nachweis des Vorliegens von Kollektivparamagnetismus und der Inhomogenität der ihn bewirkenden Bereiche

Die übersichtlichsten Verhältnisse, ungestört durch überlagerte Bereiche mit BLOCH-Wänden, fanden wir etwa in der Mitte der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl – Cu<sub>3</sub>Al. Die bei Zimmertemperatur mittels der Felddifferenzenmethode nach

$$K = \frac{\chi m}{2 l} (H_{max}^2 - H_2^2) \quad (3)$$

( $m$ : Masse der Probe,  $l$ : Länge der Probe) bestimmte Massensuszeptibilität  $\chi$  einer Probe mit 40 Mol-Proz. Cu<sub>2</sub>MnAl, die verschiedene Zeiten bei 100 °C getempert wurde, ist nach Abb. 3 in einem weiten Bereich unabhängig von der Feldstärke. Da die spontane Magnetisierung  $I_{sp}$  des Cu<sub>2</sub>MnAl bei Zimmertemperatur nur 506 Gauß beträgt, ist es von vornehmerein unwahrscheinlich, daß die Feldstärke-unabhängigkeit von  $\chi$  in diesem weiten Bereich durch den durch Entmagnetisierung langgezogenen Ast der Magnetisierungskurve (Quasiparamagnetismus<sup>15</sup>) größerer von BLOCH-Wänden durchzogener Bereiche des Cu<sub>2</sub>MnAl gegeben ist. Für Kugeln und nahezu auch für würfelförmige Teilchen läge die

maximale entmagnetisierende Feldstärke bei

$$H = \frac{4}{3} \pi I_{sp} = 2120 \text{ Oe.}$$

Bei den kleinen Temperzeiten ist  $\chi$  aber bis zu wesentlich höheren Feldstärken konstant. Auch eine Analyse des abfallenden Astes der Kurven von Abb. 3 bei kleinen  $1/H$ -Werten ergibt, daß er gegenüber der quasiparamagnetischen Suszeptibilität eines ferromagnetischen Stoffes mit BLOCH-Wänden viel zu langsam erfolgt.

Das Kriterium für das Vorliegen von Kollektivparamagnetismus ist bei einheitlich großen magnetischen Kollektivmomenten  $I_{sp} v$  die Befolgung der LANGEVIN-Funktion. Da aber bei spontan magnetisierten Bereichen, die eine Größenverteilung aufweisen, die LANGEVIN-Funktion nicht streng erfüllt ist, da sich mehrere verschieden schnell ansteigende LANGEVIN-Funktionen überlagern, ist die Befolgung des CURIESchen Gesetzes bei hinreichend kleinen Feldstärken, also in dem für alle überlagerten LANGEVIN-Funktionen noch linearen Anfangsteil, ein viel schärferes Kriterium für das Vorliegen von Kollektivparamagnetismus. Wie wir früher beim Hochtemperaturzerfall solcher Legierungen fanden, genügt der Kollektivparamagnetismus der dort ausgeschiedenen Bereiche streng dem CURIESchen Gesetz. Wir konnten sogar aus der bis zu relativ hohen Temperaturen reichenden Linearität zwischen  $\chi$  und  $1/T$  schließen, daß die Teilchen keine merklich andere Zusammensetzung als die von Cu<sub>2</sub>MnAl haben können. Überraschenderweise zeigten sich an den hier bei niedrigen Temperaturen sich bildenden Bereichen nach Abb. 2 starke Abweichungen vom CURIESchen Gesetz. Da der Mittelwert der Meßfeldstärken  $H = 3000$  Oe betrug, ist, wie ein Vergleich von Abb. 2 mit Abb. 3 zeigt, die Abkrümmung der Kurven bei den weiter vorgeschrittenen Entmischungszuständen zur  $1/T$ -Achse bei niedrigen Temperaturen auf das Verlassen des linearen Teils der LANGEVIN-Funktion zurückzuführen und daher nicht verwunderlich. Bemerkenswert sind aber bei der an sich starken Temperaturabhängigkeit von  $\chi$ , die jeden Zweifel über das Vorliegen von Kollektivparamagnetismus ausschließt, die eigentlich starken Abweichungen vom CURIESchen Gesetz. Eine genauere Analyse dieser Abweichungen ergibt, daß sie auf eine Kurve der spontanen Magnetisierung

<sup>12</sup> A. KNAPPWOST, Z. Phys. Chem. A **188**, 246 [1941].

<sup>13</sup> A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **63**, 965 [1959].

<sup>14</sup> A. KNAPPWOST, Z. Metallk. **45**, 137 [1954].

<sup>15</sup> A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **59**, 561 [1955].

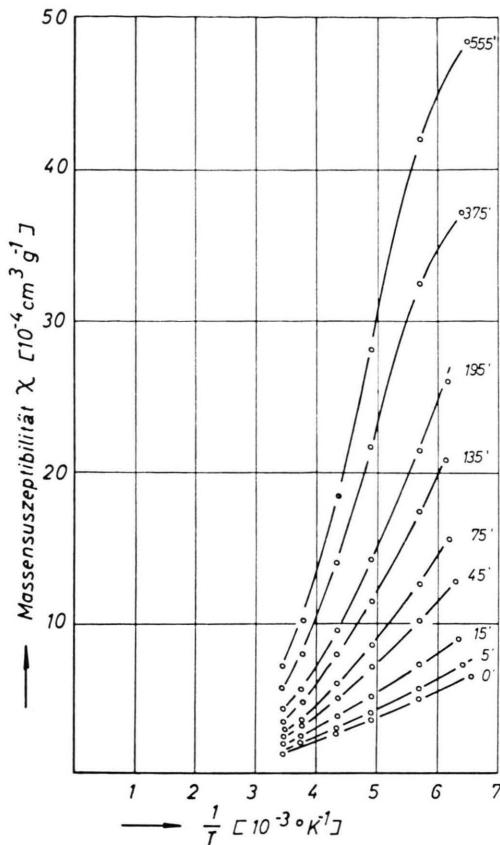


Abb. 2. Starke Abweichungen vom CURIE-Gesetz für die kollektivparamagnetischen Bereiche einer gealterten Legierung aus der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl—Cu<sub>3</sub>Al mit 40 Mol-% Cu<sub>2</sub>MnAl be- weisen die Inhomogenität der Bereiche und kennzeichnen sie als Produkte einer einphasigen Entmischung. — Alterungs- temperatur: 100 °C, Meßtemperatur: 20 °C, Zahlen an den Kurven: Alterungszeiten in Minuten nach dem Abschrecken der Legierung von 900 °C.

zurückzuführen ist, die im Gegensatz zur WEISS-Kurve

$$\text{bzw. } \frac{I_{sp}}{I_{sp}(T=0)} = f(T) \text{ bzw. } \frac{I_{sp}}{I_{sp}(T=0)} = f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \quad (4, 5)$$

( $\Theta$ : CURIE-Temperatur), die bei  $T/\Theta = 0,7$  erst um 20% abgefallen ist, monoton stark mit der Temperatur abfällt. Nachdem in mehreren Arbeiten<sup>16, 17</sup> festgestellt worden ist, daß sich die WEISS-Kurven kleinsten Bereiche mindestens bis 12 Å herab (Kobalt) bzw. 20 Å herab (Nickel) entgegen allen bisherigen theoretischen Ansätzen<sup>18, 19</sup> nicht merklich von denen der ausgedehnten Körper unterscheiden, kann ein solcher Verlauf der spontanen Magnetisie-

rung mit der Temperatur nur auf die Inhomogenität der Bereiche zurückgeführt werden, in dem Sinne, daß im Zentrum des Bereichs ein Cu<sub>2</sub>MnAl-„Kern“ sitzt und die Mn-Konzentration mit der Entfernung vom Bereichszentrum abfällt. In einem derart aufgebauten Bereich sinkt die CURIE-Temperatur symbath mit der Mn-Konzentration ab. So erscheint mit abnehmender Temperatur der Bereich magnetisch zunehmend größer. Die auf die Volumeneinheit der Gesamtlegierung bezogene spontane Magnetisierung wird umgekehrt mit der Temperatur stärker als die WEISS-Kurve abfallen, um bei der CURIE-Temperatur des reinen Cu<sub>2</sub>MnAl<sup>6</sup> die  $T$ -Achse zu treffen.

Schon aus diesem Befund haben wir zu schließen, daß es sich bei der Alterung der HEUSLERSchen Legierungen bei tiefen Temperaturen um eine einphasige Entmischung handelt, die im Gegensatz zum Hochtemperaturzerfall nicht zu einer neuen Phase führt. Auch O. HEUSLER hat schon damals die Vermutung geäußert, daß es sich bei der Alterung um Ansammlungen von Atomen im Kristall im Verhältnis Cu<sub>2</sub>MnAl handelt, eine Vorstellung, die dem erst später geprägten Begriff der einphasigen Entmischung entspricht.

#### b) Größe und Wachstum der bei der Entmischung entstehenden spontan magnetisierten Bereiche

Wegen der stofflichen wie auch magnetischen Inhomogenität der Bereiche läßt sich nur ein Cu<sub>2</sub>MnAl-Äquivalent-Volumen in dem Sinne berechnen, daß das sich als spontan magnetisiert ergebende Volumen als aus Cu<sub>2</sub>MnAl bestehend angenommen wird. Dieses Äquivalent-Volumen  $v$  wird dadurch erhalten, daß wir in die Gleichung der Argumentmethode die spontane Magnetisierung des Cu<sub>2</sub>MnAl einsetzen. Man erhält dann für die 10-proz. Abweichung von der Anfangssteigung an die LANGEVIN-Funktion

$$I_{sp} v \bar{H}_{0,1} / (k T) = 1,29, \quad (6)$$

für die 20-proz. Abweichung

$$I_{sp} v \bar{H}_{0,2} / (k T) = 2,03. \quad (7)$$

Dabei bedeutet  $\bar{H}_{0,1}$  bzw.  $\bar{H}_{0,2}$  den Mittelwert der Feldstärke, bei der im  $\chi - 1/H$ - oder  $\chi - H$ -Diagramm die Suszeptibilität  $\chi$  um 10% bzw. 20% gegen den feldstärkeunabhängigen Wert von  $\chi$  abgefallen ist, wodurch die Argumentbeträge der

<sup>16</sup> A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. **63**, 965 [1959].

<sup>17</sup> C. A. NEUGEBAUER, Phys. Rev. **116**, 1441 [1959].

<sup>18</sup> S. I. CLASS u. M. J. KLEIN, Phys. Rev. **109**, 288 [1958].

<sup>19</sup> W. DÖRING, Z. Naturforsch. **16a**, 1008 [1961].

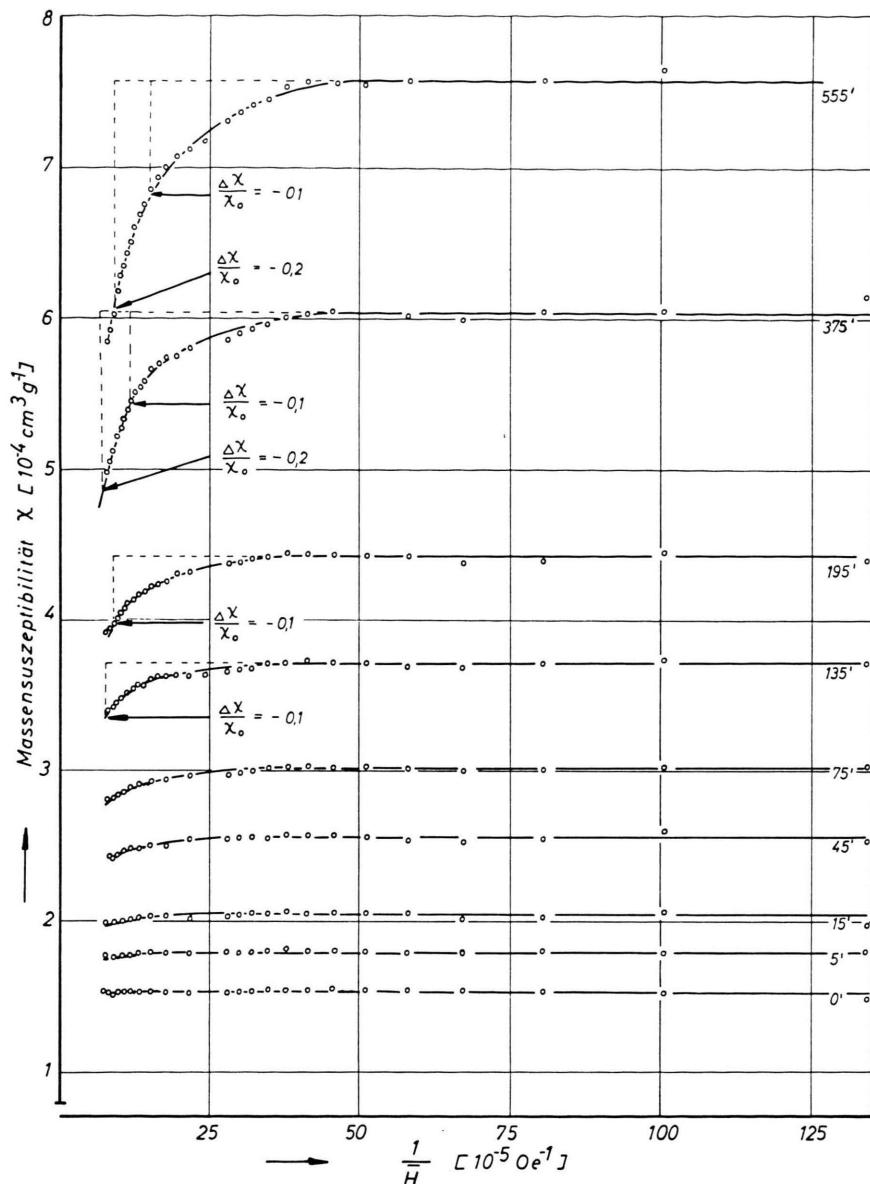


Abb. 3.  $\chi - 1/H$ -Diagramme von einer verschieden lange bei  $100^\circ\text{C}$  getemperten vorher bei  $900^\circ\text{C}$  homogenisierten und intensiv abgeschreckten Legierung der Reihe  $\text{Cu}_2\text{MnAl}-\text{Cu}_3\text{Al}$  mit 40 Mol-Proz.  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Parameter: Temperzeiten, Magnetische Messung bei  $20^\circ\text{C}$ . — Beim Absinken der Kurven von der Horizontalen verläßt das magnetische Moment der spontan magnetisierten Bereiche den linearen Anfangsteil der LANGEVIN-Funktion. Die 10-proz. bzw. 20-proz. Abweichungen von der Horizontalen legen Argumente der LANGEVIN-Funktion fest, aus denen das Volumen der Bereiche berechnet werden kann (Argumentmethode).

LANGEVIN-Funktion von Gl. (6) und (7) festgelegt sind.

Abb. 3 zeigt im  $\chi - 1/H$ -Diagramm solche Kurven für eine Probe mit 40% Cu<sub>2</sub>MnAl, die bei  $100^\circ\text{C}$  verschieden lange (bis 555 Minuten) gealtert wurde. In Abb. 4 ist der Verlauf der aus den Kurven von Abb. 3 nach der Argumentmethode berechneten Bereichsausdehnung als Funktion der Alterungszeit wiedergegeben. Da in diesem Fall nicht bekannt ist, wie weit sich bei der Entmischung die Suszeptibilität

des Grundmaterials ändert — eine Unsicherheit, die sich insbesondere auf die Werte in den Anfangsstadien der Entmischung auswirkt — haben wir die Bereichsgröße für zwei Grenzfälle berechnet: Den ersten Grenzfall unter der Annahme, daß die Entmischung zu keiner merklichen Verarmung des Grundmaterials an Mn führt. Das trifft sicher weitgehend für die Anfangsstadien der Entmischung zu. Im zweiten Grenzfall wird angenommen, daß die Entmischung eine starke Verarmung des Grund-

materials an Mn bewirkt, was eher für vorgeschrittenen Stadien der Entmischung zutreffen könnte. Wir erhalten somit zwei Grenzkurven für die Bereichsgröße, zwischen denen die wirkliche Kurve, etwa wie in Abb. 4, gestrichelt gezeichnet verläuft. Danach nimmt im Beobachtungszeitabschnitt die Bereichsgröße nicht sehr stark zu, dafür muß die Zahl

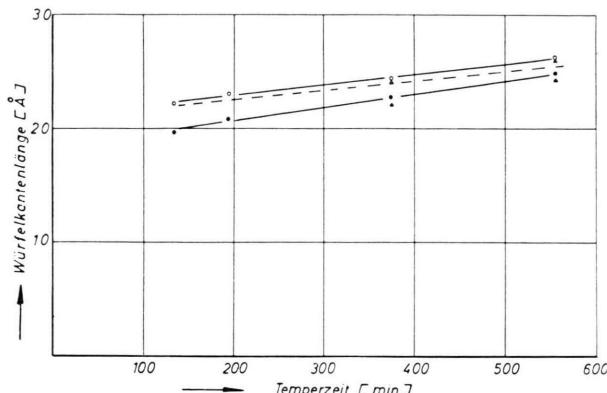


Abb. 4. Aus dem nach Abb. 3 gefundenen Bereichsvolumen berechnete Äquivalent-Würfekantenlängen der bei der Entmischung entstehenden Bereiche. Obere Kurve: Annahme, daß der Gehalt des Grundmaterials an Mn sich nicht ändert. Untere Kurve: Annahme, daß der Gehalt des Grundmaterials an Mn verarmt. Gestrichelt: Ungefährer wirklicher Verlauf der Bereichsgröße. ○ ● Werte aus der 10-proz. Abweichung im  $\chi - 1/H$ -Diagramm berechnet, △▲ aus der 20-proz. Abweichung berechnet.

der Bereiche pro Volumeneinheit zunehmen. Die Gleichung der Argumentmethode ermöglicht eine Berechnung des Volumens der Bereiche, ohne daß, wie bei der Gleichung des CURIESCHEN Gesetzes<sup>10</sup>, die Masse der Bereiche bekannt zu sein braucht. Das ist der große Vorteil der Argumentmethode. Zur Bestimmung der Zahl der Bereiche pro Volumeneinheit müßte die Masse der ausgeschiedenen Bereiche bekannt sein, die bei diesen Untersuchungen aber nicht gemessen wurde\*. Den Zusammenhang zwischen der Magnetisierung, dem Bereichsvolumen und der Zahl der Bereiche pro Volumeneinheit entwickeln wir im nächsten Abschnitt.

Bei der Berechnung des Volumens der Bereiche wurde angenommen, daß sie von einheitlicher Größe sind. Daß in Wirklichkeit eine, wenn auch geringe, Größenverteilung vorliegt, geht daraus hervor, daß die nach der Argumentmethode berechneten Volu-

menwerte für die 10- und 20-proz. Abweichung etwas verschieden sind (Abb. 4). Über die Halbwertsbreite der Verteilungskurven läßt sich ohne Annahmen über die spezielle Form der Verteilungsfunktion nichts aussagen.

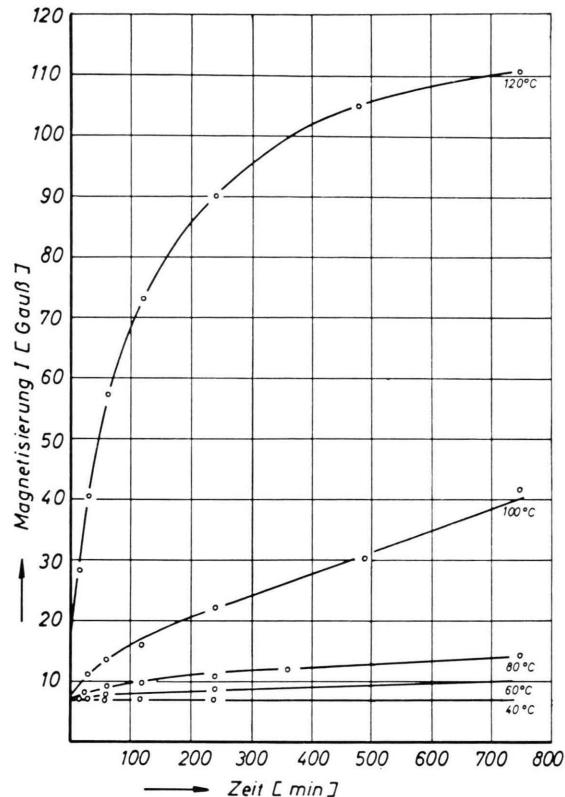


Abb. 5. Typische Alterungskurven von bei 900 °C homogenisierten Legierungen der Reihe Cu<sub>2</sub>MnAl—Cu<sub>3</sub>Al (50 Mol-Proz.). Parameter: Alterungstemperatur, Magnetische Messung bei 20 °C.

### c) Aktivierungsenergie des Entmischungsprozesses

Der Betrag der Aktivierungsenergie der Entmischung erlaubt ebenfalls eine Zuordnung zu einer der beiden Typen der Entmischung, der zwei- oder mehrphasigen Ausscheidung und der einphasigen Entmischung entsprechend den metallkundlich-technologischen Begriffen Warmhärtung und Kalthärtung<sup>20, 21</sup>. So fanden LANKES und WASSERMANN<sup>22</sup> bei der Warmhärtung einer Al-Cu-Legierung bei Temperaturen 150 °C < T < 200 °C die Aktivierungs-

\* Durch Kombination der CURIE-Gesetzmethode mit der Argumentmethode kann bei bekanntem  $I_{sp}$  auch die Zahl der Bereiche pro Volumeneinheit bestimmt werden<sup>8</sup>.

<sup>20</sup> W. KÖSTER, Z. Metallk. **41**, 71 [1950].

<sup>21</sup> G. WASSERMANN u. J. HENGSTENBERG, Z. Metallk. **23**, 114 [1931].

<sup>22</sup> J. C. LANKES u. G. WASSERMANN, Z. Metallk. **41**, 381 [1950].

energie zu  $A = 33\,500 \text{ cal/Mol}$ , bei der einphasigen Entmischung der gleichen Legierung zwischen  $100^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur dagegen  $A = 7000 \text{ cal/Mol}$ .

Da es nahelag, die Magnetisierung  $I$  unserer Legierungen als Eigenschaftsänderung in der ARRHENIUS-Gleichung mit temperaturunabhängigem Häufigkeitsfaktor zu verwenden, prüften wir zunächst, ob  $I$  eine Eigenschaft ist, die sich proportional zur umgesetzten Stoffmenge, in unserem Fall zur Masse der spontan magnetisierten Bereiche  $m_B$  ändert, bzw. welcher funktionale Zusammenhang zwischen  $I$  und  $m_B$  besteht.

Im linearen Anfangsteil der LANGEVIN-Funktion ist

$$I = \chi H = \chi \varrho H \quad (8)$$

( $\chi$ : Volumsuszeptibilität der Legierung,  $\varrho$ : Dichte der Legierung). Mit der auf die Masseneinheit der Bereiche bezogenen Massensuszeptibilität  $\chi_B$

$$\chi_B = (m/m_B) \chi \quad (9)$$

wird nach Einführung des CURIESchen Gesetzes für die kollektivparamagnetischen Bereiche

$$I = \frac{m_B \varrho I_{sp}^2 v}{m 3 \varrho k T} H. \quad (10)$$

Wegen

$$\frac{m_B}{m} = \frac{n v \varrho_B}{\varrho} \quad (11)$$

( $n$ : Zahl der Bereiche pro  $\text{cm}^3$ ,  $\varrho_B$ : Dichte der Bereiche) und  $\varrho_B \approx \varrho$  wird

$$I = \frac{n v^2 I_{sp}^2}{3 k T} H. \quad (12)$$

Da bei der Entmischung  $v$  und  $n$  gleichzeitig ansteigen, können wir die Aktivierungsenergie nur in den beiden folgenden Grenzfällen berechnen:

1. Wir betrachten unter Konstanthaltung von  $H$  und  $T$  bei der Messung der Magnetisierung  $v$  als konstant und lassen nur  $n$  wachsen. Dann ist  $I \sim m_B$ .
2. Wir betrachten  $n$  als konstant und lassen nur  $v$  wachsen. Dann ist  $\sqrt{I} \sim m_B$ .

Die diesen Bedingungen entsprechenden Darstellungen

$$\ln \frac{dI}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad \ln \frac{d\sqrt{I}}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (13, 14)$$

liefern aus Kurvenscharen wie sie in der Abbildung 5 wiedergegeben sind, (annähernde) Geraden, die eine grobe Berechnung der Aktivierungsenergie für diese beiden Grenzfälle erlauben. Wir fanden Werte zwischen  $\approx 11\,000 \text{ cal/Mol}$  und  $\approx 9000 \text{ cal/Mol}$ , zwischen denen der wirkliche Wert der Aktivierungsenergie der Entmischung liegt. Schon diese relativ kleinen Werte der Aktivierungsenergie sprechen für die Deutung der Alterung der HEUSLERSchen Legierungen in der Reihe  $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$  bei niedrigen Temperaturen als einphasige Entmischung, für deren Kinetik das kollektivparamagnetische Verhalten dieser Legierungen bemerkenswerte Einzelheiten liefern konnte.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für Mittel, die dieser Arbeit zugute gekommen sind.

## ZUSAMMENFASSUNGEN

### Strahlenchemische Cyclodimerisation von 1,3-Cyclohexadien und neuartige Bildungsweisen von Diels-Alder-Addukten

Ein Beitrag zum Reaktionsmechanismus der Diels-Alder-Reaktion

Von G. O. SCHENCK, S. P. MANNSFELD, G. SCHOMBURG und C. H. KRAUCH \*

*Herrn Professor Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die strahlenchemische Cyclodimerisation von 1,3-Dienen kann zu *syn*- und *anti*-C<sub>4</sub>Cycloaddukten vom Diels-Alder-Typ führen. Das bisher unbekannte *exo*-Diels-Alder-Dimere (V) des 1,3-Cyclohexadiens (I) ließ sich durch  $\gamma$ -Bestrahlung von I in Benzol und durch Belichtung in sensibilisierten und unsensibilisierten Photoreaktionen erhalten. Das gleiche Produkt V erhielten wir durch thermische Cycloisomerisation von III sowie durch Ringisomerisation von III.

\* Vgl. diese Z. **19 b**, 18 [1964].

Diels-Alder-Addukte können strahlenchemisch durch verschiedene chemische Relaismechanismen gebildet werden, die die Teilnahme von jeweils mindestens drei Molekülen erfordern. Für die rein thermische unkatalysierte Diels-Alder-Dimerisation von I müssen wir entsprechende mindestens trimolekulare Substratrelais-Mechanismen diskutieren.

### Identifizierung von gaschromatographisch getrennten Aromastoffen in Honigen

Von E. CREMER und M. RIEDMANN \*\*

*Herrn Professor Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

In den Destillaten von Aromastoffen aus 10 verschiedenen Honigsorten ließen sich insgesamt 50 Komponenten gaschromatographisch nachweisen, von denen 23 identifiziert werden konnten.

\*\* Vgl. diese Z. **19 b**, 76 [1964].