

Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen.

VON FR. HEUSLER.

(Eingeg. 20. 7. 1912.)

Vor kurzem hat die Faraday Society¹⁾ (London) eine Aussprache über die magnetischen Eigenschaften von Metallegierungen veranlaßt. Bei dieser Gelegenheit ist auch die Natur der Heuslerschen Legierungen erörtert worden, welche, wie ich im Jahre 1904 an dieser Stelle²⁾ mitgeteilt habe, entstehen, wenn man Mangan oder Mangankupfer mit Zinn, Aluminium, Arsen, Antimon, Wismut oder Bor legiert. Ich hatte, gemeinsam mit meinem langjährigen Marburger Mitarbeiter E. T a k e ein Referat vorgelegt, dessen erster Teil, von T a k e verfaßt, eine Zusammenstellung der hiesigen und der Marburger Untersuchungen über Manganaluminiumkupfer bringt. Da ich den chemischen Teil dieser Arbeiten schon in der Zeitschrift für anorganische Chemie³⁾ veröffentlicht habe und den Abschluß meiner diesbezüglichen Untersuchungen demnächst werde veröffentlichen können, so verweise ich bezüglich dieses Teiles auf das Autoreferat T a k e s (vgl. S. 2265); den zweiten Teil des der Faraday Society erstatteten Berichtes lasse ich im deutschen Urtext hier folgen.

Wie ich bereits an anderem Orte⁴⁾ mitgeteilt habe, hatte ich mir schon unmittelbar nach der Entdeckung der ferromagnetischen Manganlegierungen die Ansicht gebildet, daß man zur Erklärung dieser Erscheinungen annehmen müsse, daß chemische Verbindungen sich bilden, wenn man Mangan oder Mangankupfer mit Zinn, Aluminium, Arsen, Antimon, Wismut oder Bor legiert. Für jeden Chemiker war es im Jahre 1898/99, als ich anfang, systematisch über dieses Gebiet zu arbeiten, selbstverständlich, daß Arsen, Antimon und Bor sich chemisch mit den Metallen verbinden, mit denen man sie legiert. Zweifelhafte war dieses für Aluminium, Zinn und Wismut. Denn T a m m a n n s Arbeiten waren zu jener Zeit noch nicht bekannt, und die von anderen Forschern vor T a m m a n n gemachten Annahmen über chemische Verbindungen der Metalle untereinander waren damals nicht frei von Zweifeln.

Ich glaubte also, durch Messungen der magnetischen Eigenschaften die chemische Konstitution der Legierungen ermitteln zu können, welche meinen Namen tragen. Dazu waren am besten geeignet die Legierungen, welche in Form kompakter Stäbe gegossen werden konnten, und welche relativ starken Magnetismus besaßen. Das waren die ternären Legierungen von Mangankupfer mit Aluminium und Zinn. Die ersten Messungen ergaben aber starke

Schwankungen, veranlaßt durch die Vorgeschichte der Legierungen. Deshalb war es im Interesse einer exakten Entscheidung der Frage nach der Konstitution der ferromagnetischen Legierungen nötig, sehr umfangreiche Versuchsreihen an den Legierungen des Mangankupfers mit Aluminium durchzuführen. Das Resultat dieser Versuche hat T a k e in seiner oben erwähnten der Faraday Society vorgelegten Arbeit geschildert, und ich will nur anschießen, daß die ausgezeichnete Arbeit dieses jungen Forschers die schmiedbare Heuslerbronze (Manganaluminiumkupfer mit etwa 15% Mangan und etwa 10% Aluminium) zu den bestbekannten ternären Metallegierungen gemacht hat. Ich bin nunmehr in der Lage, meine eigenen Untersuchungen dieses Materials abzuschließen, und werde über die Resultate demnächst berichten, welche den Zusammenhang der Struktur mit den magnetischen Eigenschaften klar stellen werden.

Man hat den langen, aber des Erfolges sicheren Weg meiner Arbeit offenbar nicht verstanden. So erklärt sich, daß z. B. die Herren Hilpert und Dieckmann⁵⁾ davon sprechen, daß oft ternäre und quaternäre Systeme untersucht wurden, und man daher bestimmte Schlüsse nur schwer ziehen konnte, weil die Lage der magnetischen Umwandlungspunkte stark abhängig war von der Vorbehandlung des Materials. Ich muß umgekehrt sagen, daß ich gerade aus diesem Grunde in fast allen Arbeiten, welche bisher über Manganarsen, Manganantimon, Manganwismut und vielleicht sogar über Manganbor ausgeführt sind, nicht viel mehr als vorläufige Versuche erblicken kann. Denn alle diese Arbeiten messen die magnetischen Eigenschaften von Präparaten, ohne die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit zu beachten, daß (ganz abgesehen von den Schwierigkeiten der Form: man kann diese Präparate nur in Pulverform messen) auch diese Legierungen in verschiedenen Modifikationen existieren können. Nachdem ich in Verein mit Haupt, Preußner und T a k e an Manganaluminiumkupfer und gemeinsam mit Faßbender an Manganantimon und Manganzinn gezeigt habe, daß die Vorgeschichte der Proben einen entscheidenden Einfluß auf Art und Höhe der Magnetisierbarkeit ausübt, müssen erschöpfende Untersuchungen irgendwelcher ferromagnetischen Legierungen diese Vorfragen eingehend berücksichtigen, bevor man berechtigt sein will, aus den magnetischen Eigenschaften einen Rückschluß auf die chemische Konstitution zu machen.

Ich komme damit zu den hartnäckigen Bestrebungen von E. Wedekind, welcher sich bemüht (vgl. seine Schrift „Magnetochemie“, Berlin, bei Gebr. Bornträger 1911), meine Beobachtungen als zufälliger Art hinzustellen, und der sich selbst das Verdienst zuschreiben möchte, erkannt zu haben, daß der starke Ferromagnetismus in den Legierungen von Mangan und Mangankupfer mit Arsen, Antimon, Wismut, Bor, Aluminium und Zinn eine molekulare Eigenschaft ist. Ich habe schon in der Wallach-Festschrift nachdrücklich diese Schlussfolgerung als meingestrigtes Eigentum in Anspruch genommen, und ich bedaure, daß

¹⁾ Transactions of the Faraday Soc. Vol. VIII, Part. I u. II, September 1912.

²⁾ Diese Z. 17, 260 (1904); vgl. das D. R.-P. 144584 (1902); vgl. Verhandl. d. Deutschen physik. Ges. 1903, 219.

³⁾ Z. anorg. Chemie 61, 265 (1908).

⁴⁾ Wallach-Festschrift 1909, p. 467—477 (Göttingen, Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht). Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1909, II, 1529.

⁵⁾ Ber. 44, 2831 (1911).

Wedekind diese Reklamation dadurch zu erledigen glaubt, daß er sie in seinem genannten Buche ignoriert. Ebenso bedauere ich, nach den vielfachen Feststellungen der Priorität, zu denen ich gegenüber Wedekind und anderen Forschern gezwungen war, daß derselbe⁶⁾ neuerdings wieder eine Abhandlung über „Manganwismut“ schreibt, in welcher er mit keinem Worte erwähnt, daß ich Manganwismut als magnetisierbar bereits 1902 erwähnt und besonders darauf hingewiesen habe, daß die Entstehung einer ferromagnetischen Legierung des Mangans mit dem diamagnetischen Wismut besonderes Interesse biete.

In chemischer Hinsicht ist über die ferromagnetischen Legierungen oder Verbindungen von Mangan mit Bor, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn das Folgende zu sagen:

Manganbor. Ich habe 1901 bzw. 1903 mitgeteilt, daß Manganbor magnetische Eigenschaften zeigt. Es ist ein merkwürdiger Zufall, daß diese Eigenschaft so ausgezeichneten Forschern wie Troost und Hautefeuille entgangen ist. Denn ich habe nach deren Verfahren (wie auch auf andere Weise) durch Zusammenschmelzen von Mangancarbid mit Borsäureanhydrid Manganbor erhalten und magnetisierbar gefunden. Auch Binet du Jassoneix⁷⁾, welcher ebenfalls 1904 über Manganbor arbeitete, und sogar Wedekind⁸⁾, welcher 1905, also 2 Jahre nach Veröffentlichung meiner ersten Arbeiten, Manganbor beschrieb, fanden die stark magnetischen Eigenschaften des Manganbors nicht. Ich machte daher Wedekind brieflich auf diese interessante Eigenschaft des Manganbors aufmerksam. Als Antwort hielt derselbe 4 Wochen später einen Vortrag in der Deutschen Bunsen-Gesellschaft⁹⁾, der zu meiner obigen Reklamation den ersten Anlaß gab.

E. Wedekind stellte es so dar, als ob er einen Schritt weiter gekommen sei, als ich (ich hatte damals schon festgestellt und längst veröffentlicht, daß bei den aus 30%igem Mangankupfer und Aluminium hergestellten Legierungen das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht wird, wenn ein bestimmtes Atomverhältnis von Aluminium zu Mangan erreicht wird, ich hatte also bewiesen, daß ein chemischer Vorgang stattfindet), indem er chemische Verbindungen in der Hand habe. Ich stelle fest, daß Wedekind damals nur unreine Präparate in der Hand hatte. Es ist das Verdienst von Binet du Jassoneix¹⁰⁾, neben der von Troost und Hautefeuille dargestellten Verbindung MnB_2 , welche in reinem Zustande fast unmagnetisch ist, die Verbindung MnB rein dargestellt und den Nachweis erbracht zu haben, daß die letztere Träger der ferromagnetischen Eigenschaften ist. Nach den Resultaten dieses Forschers muß ich annehmen, daß das von mir nach dem Verfahren von Troost und Hautefeuille erhaltene Manganbor ein Gemenge von MnB und MnB_2 war.

⁶⁾ Ber. 44, 2831 (1911).

⁷⁾ Compt. rend. 139, 1209 (1904).

⁸⁾ Ber. 38, 1228 (1905).

⁹⁾ Z. f. Elektrochem. 1905.

¹⁰⁾ Compt. rend. 142, 1336 (1906). — Ber. 40, 3193 (1907). — Vgl. auch Wedekind, Ber. 40, 1259 (1907).

Manganarsen. Ich habe 1901 bzw. 1903 mitgeteilt, daß Manganarsen magnetisierbar sei. Dem hat Wedekind¹¹⁾ widersprochen. Mit Unrecht, denn das von ihm dargestellte Präparat, welches angeblich eine chemische Verbindung $MnAs$ und unmagnetisch sein sollte, gibt beim Erwärmen im Reagierzylinder schon bei Temperaturen weit unter Rotglut Arsendämpfe ab und wird dabei ferromagnetisch. Diese von mir gemachte bisher nicht veröffentlichte Beobachtung ist in etwas anderer Form auch von Hilpert und Dieckmann¹²⁾ gemacht worden und von Wedekind¹³⁾ selbst später bestätigt. Sehr bemerkenswert ist das Manganarsenid $MnAs$ von Hilpert und Dieckmann¹²⁾, dasselbe bietet von allen ferromagnetischen Legierungen die größte Wahrscheinlichkeit, daß ein chemisches Individuum vorliegt. Leider aber war es nicht geschmolzen und nicht in kompakten Stücken zur magnetometrischen Untersuchung zu bringen. Diesem Manganarsenid $MnAs$ entspricht das Maximum der Magnetisierbarkeit (Hilpert und Dieckmann).

Die Existenz der von Wedekind und Veit neuerdings angenommenen Verbindung Mn_2As ist nach Hilpert und Dieckmann durchaus zweifelhaft.

Manganantimon. Nach meinen ersten Mitteilungen, wonach sowohl Mangan als Mangan- kupfer beim Legieren mit Antimon ferromagnetisch werden, habe ich Faßbender¹⁴⁾ veranlaßt, magnetometrische Messungen anzustellen. Es lagen dazu kompakte geschmolzene Stücke vor, welche aber mechanisch nicht zu bearbeiten waren und daher in Pulverform gemessen werden mußten. Diese Messungen sind insofern bemerkenswert, als sie an gealterten Proben angestellt wurden. Einzelne Proben wurden auch vor dem Altern rotwarm in kaltem Wasser abgeschreckt, aber die hiermit erhaltenen Resultate sind nicht erschöpfend, da insbesondere hochmanganhaltige Proben Herrn Faßbender nicht vorlagen. Es ist daher hier zu verweisen auf die in Tamman's Laboratorium von Rob. S. Williams¹⁵⁾ ausgeführte Arbeit, welcher die Existenz von Mn_2Sb und von Mn_3Sb_2 nachwies und qualitativ ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei Mn_2Sb fand.

Die Existenz einer Verbindung $MnSb$, welche von Wedekind behauptet worden war, wird von Williams ausdrücklich bestritten. Neuerdings haben Hilpert und Dieckmann¹⁶⁾ die Existenzmöglichkeit einer Verbindung $MnSb$ erörtert und Manganantimon aus dem Amalgam dargestellt; anscheinend aber haben sie eine Verbindung $MnSb$ nicht eindeutig nachweisen können.

Manganwismut. Manganmetall wie Mangankupfer, geben, wie ich 1901 bzw. 1903 mitgeteilt habe, mit Wismut ferromagnetische Legie-

¹¹⁾ Z. f. Elektrochem. 11, 850 (1905).

¹²⁾ Ber. 44, 2378 (1911).

¹³⁾ Ber. 44, 2663 (1911).

¹⁴⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physik. Ges. 10, 256 (1908).

¹⁵⁾ Z. anorg. Chem. 55, 1, (1907); wegen der Messungen vgl. auch Honda, Ann. d. Phys. [4] 32, 1003—1026 (1910).

¹⁶⁾ Ber. 40, 2831 (1911).

¹⁷⁾ Ber. 44, 2663 (1911).

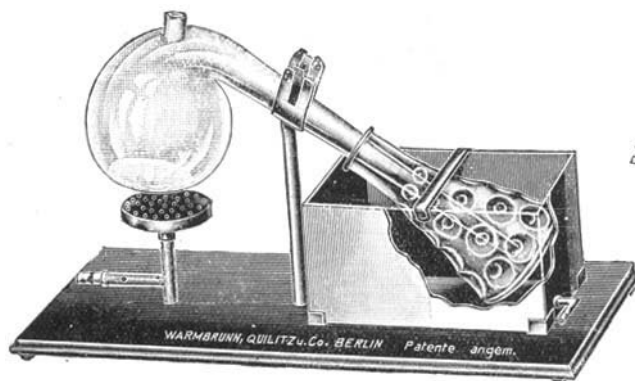
rungen. Magnetometrische Messungen habe ich noch nicht vornehmen lassen können. Messungen liegen auch noch nicht vor für Manganwismut, welches neuerdings Wedekind¹⁷⁾, sowie Hilpert und Dieckmann¹⁸⁾ dargestellt haben.

Manganzinn. Einige Lieferungen von Manganzinn, welche die Isabellenhütte vor langen Jahren nach England zu machen hatte, haben mir seinerzeit die Gelegenheit gegeben, diese Legierungen zu untersuchen, und dabei zum ersten Male die Entstehung einer ferromagnetischen Legierung aus unmagnetischen Metallen zu beobachten. Als ich später diese Erscheinungen systematisch zu studieren anfang, stellte ich zunächst fest,

1. daß Manganzinn magnetisch bleibt, wenn man es mit Kupfer legiert,

2. daß Mangankupfer magnetisch wird, wenn man Zinn einführt.

Diese beiden Tatsachen konnte ich nur erklären, indem ich annahm, daß ein chemischer Vorgang stattfindet (vgl. Wallach-Festschrift S. 468).



Manganzinn ist später untersucht worden von Williams¹⁹⁾, welcher zwei Verbindungen Mn_4Sn und Mn_2Sn annimmt. Die erstere Verbindung fand er bei qualitativen Versuchen besonders stark magnetisch.

Auf meine Veranlassung hat Fabbender in seiner oben erwähnten Arbeit verschiedene Mangan-Zinnlegierungen ebenfalls als Pulver gemessen und ein wenig ausgeprägtes Maximum der Magnetisierbarkeit bei Mn_4Sn gefunden.

Ferner hat Haupt bei seiner langen gemeinsam mit mir ausgeführten Arbeit verschiedene von mir aus 30%igen Mangankupfer und Zinn hergestellte Legierungen gemessen (in Stabform). Es ergab sich ein Maximum bei einer ca. 18% Zinn enthaltenden Legierung. Neuerdings haben dann A. D. Ross und R. C. Gray¹⁹⁾ eine weitere Reihe von Legierungen des 30%igen Mangankupfers mit Zinn hergestellt und magnetometrisch gemessen. Sie fanden ein zweites, stärkeres Maximum bei einem Zinngehalt von ca. 38%. Diese Beobachtung ist mir nicht unerwartet gekommen, da eine Hypothese, welche ich aussprechen werde, sobald die Beweise dafür fertig sein werden, durch diese Beobachtung gestützt wird. [A. 158.]

¹⁸⁾ Z. anorg. Chem. 55, 1 (1907).

¹⁹⁾ Edinburgh Proc. 31, 85—99 (1910).

Schnelldestillationsapparat „Hysan“.

Von WILHELM BOEHM, Charlottenburg.

(Eingeg. 18.9. 1912.)

Der Hysan-Destillationsapparat enthält eine Retorte und eine Vorlage; beide müssen, falls das destillierte Wasser für Injektionszwecke ganz keimfrei sein soll, vor dem Gebrauch sterilisiert werden. Dies geschieht entweder in der üblichen Weise im Heißluftsterilisator oder durch direktes Erhitzen in der im Hysan-Apparat angebrachten Gas- oder Spiritusflamme. Zu diesem Zweck werden die Glasgefäße mit wenig destilliertem Wasser ausgespült, vorsichtig über der Flamme erhitzt, bis auch die letzten Wassertropfen verdampft sind. Dann werden die Glasgefäße unter Drehen langsam durch die Flamme gezogen. Man kann auch Retorte und Vorlage mit destilliertem Wasser füllen, 10 Minuten kochen und dann das Wasser ausgießen.

Nachdem mittels einer dieser Methoden die

Gefäße sterilisiert sind, beginnt man mit der eigentlichen Destillation. Bei der schnellen Herstellung von absolut reinem, destilliertem Wasser für chemische Zwecke fällt eine Sterilisation natürlich fort.



Die Retorte wird zu drei Vierteln mit gewöhnlichem Wasser gefüllt. Der Retortenhals wird entsprechend der Abbildung in die Vorlage geschoben, nachdem der Kühlbehälter mit kaltem Wasser gefüllt ist. Der Retortentubus wird durch Watte usw. geschlossen.

Die Gasflamme unter der Retorte wird dann so reguliert, daß die Destillation nicht zu stürmisch vor sich geht. Es ist gut, wenn man während der Destillation das Kühlwasser gelegentlich umrührt, um die Temperatur desselben in allen Teilen auszugleichen.

Wenn das Wasser in der Retorte bis auf eine etwa 1–2 cm hohe Schicht verdampft ist, hört man zweckmäßigerweise mit der Destillation auf oder füllt, wenn man mehr destilliertes Wasser braucht, frisches Wasser in die Retorte ein. Das während der Destillation zu warm gewordene Kühlwasser läßt man durch Öffnen des Quetschhahnes ablaufen und füllt frisches Wasser nach. Das heiße Wasser kann man eventuell zur Füllung der Retorte für weitere Destillationen verwenden.

Die nach einigen Destillationen in der Retorte bzw. auf der Außenseite der Vorlage niedergeschlagenen Salze entfernt man leicht durch einige Tropfen stark verdünnter Salzsäure.

Die aus der Abbildung ersichtliche Vorlage weist eine große Anzahl kegelförmiger Vertiefungen auf. Hierdurch wird ihre Oberfläche sehr stark vergrößert, und das in dem Kühlbehälter befindliche