

Um sämtliche elastische Konstanten z. B. von kubischen Kristallen zu bestimmen, wurden bisher auch immer Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeiten von reinen Transversalwellen mitbenutzt, da bekanntlich aus der Messung an reinen Longitudinalwellen nicht alle elastischen Konstanten ermittelt werden können. Mit Hilfe eines Theorems über die Summe der Geschwindigkeitsquadrate der drei in einer beliebigen Richtung sich ausbreitenden Wellen, das speziell bei kubischen Kristallen die Form  $\sum_{v=1}^3 v_v^2 = (c_{11} + 2c_{44})/\rho$  annimmt ( $\rho$  Dichte des Kristalles) und bei Kristallen geringerer Symmetrie für gewisse Scharen von Ausbreitungsvektoren in analoger Weise gilt, kann man auf die Messung an Transversalwellen ganz verzichten und mit viel höherer Genauigkeit die viel leichter anzuregenden Tripel von Kombinationswellen heranziehen. Bei kubischen Kristallen werden dabei Orientierungsfehler fast ganz vermieden, bei Kristallen geringerer Symmetrie erheblich reduziert.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Herrn Professor Dr. K. SPANGENBERG von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Mittel ermöglicht.

Tübingen, Mineralogisches Institut der Universität

S. HAUSSÜHL

Eingegangen am 2. August 1956

<sup>1)</sup> SPANGENBERG, K.: Naturwiss. 43, 394 (1956).

### Magnetischer und kalorischer Nachweis von Ordnungs-Umwandlungen in Kupfer-Mangan-Legierungen

Die kupferreichen Kupfer-Mangan-Legierungen, die die Basis einer ganzen Reihe technisch wichtiger Werkstoffe bilden (z. B. Manganin mit etwa 86% Cu, 12% Mn, 2% Ni) gelten allgemein als homogene, umwandlungsfreie Mischkristalle. Man weiß schon seit langem, daß man ihre Eigenschaften, z. B. den elektrischen Widerstand, durch thermische und mechanische Behandlung geringfügig beeinflussen kann, und macht hiervon auch bei der Herstellung von zeitlich beständigen Normalwiderständen Gebrauch<sup>1)</sup>. Diese Effekte werden jedoch gewöhnlich mit Homogenisierungs- und Erholungsvorgängen, also Abbau von Spannungen aus der vorangegangenen Kaltbearbeitung oder — wie die Verformungsempfindlichkeit der magnetischen Suszeptibilität — mit Änderungen der Elektronenkonfiguration in Verbindung gebracht. Ältere Vermutungen<sup>2)</sup> über das Auftreten einer Überstrukturphase Cu<sub>3</sub>Mn wurden durch fast alle in Frage kommenden Methoden, wie Schlibbilduntersuchungen, röntgenographische und thermische Analyse, Messung des Temperaturverlaufs der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmedehnung nicht bestätigt<sup>3)</sup>.

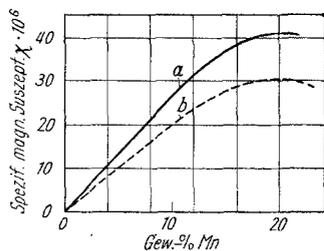


Fig. 1. Änderung der magnetischen Suszeptibilität von Cu-Mn-Legierungen bei verschiedener Wärmebehandlung. a Bei 170° angelassen; b von 500° abgeschreckt

weisen, daß sich die Suszeptibilität der Legierungen nicht nur durch Kaltverformung, sondern praktisch genau so durch schroffes Abschrecken von Temperaturen oberhalb von 400° erniedrigen und durch nachträgliches Anlassen auf tiefere Temperaturen wieder erhöhen läßt. Diese Erscheinung wird schon von etwa 3% Mn an merkbar. Der Unterschied zwischen den Suszeptibilitätswerten angelassener und abgeschreckter Proben wächst mit steigendem Manganzusatz etwa linear an (vgl. Fig. 1), um bei etwa 20 bis 25% Mn einen Höchstwert zu erreichen, von wo aus die Differenzen in dem anschließenden Heterogenitätsgebiet wieder abfallen. Die Wiedererhöhung der erniedrigten Suszeptibilitätswerte durch Anlassen ist zeitabhängig. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert bei 100° einige Tage, bei 200° und darüber nur wenige Minuten.

Wir haben es demnach innerhalb des Mischkristallgebietes auf der Kupferseite mit zwei verschiedenen Zuständen bzw. Existenzbereichen unterschiedlicher magnetischer Eigenschaften zu tun, die durch eine bei etwa 300° liegende Temperaturgrenze getrennt sind. In Analogie zu einer ganzen Reihe anderer Systeme mit ebenfalls stark magnetischen Eigen-

schaftsänderungen bei sicher nachgewiesenen Ordnungsphasen (wie z. B. bei Ni<sub>3</sub>Mn, Au<sub>4</sub>Mn u. a.) wiesen diese Befunde schon auf einen Ordnungsvorgang hin.

Ein weiterer Beleg konnte durch Nachweis der mit der Zustandsänderung verknüpften Übergangsenergie erbracht werden. Die mit einer empfindlichen Doppel-Differentialapparat durchgeführte Bestimmung des Temperaturganges der wahren spezifischen Wärme lieferte Kurven, die eine weitgehende Ähnlichkeit mit den von SYKES<sup>4)</sup> an Gold-Kupfer-Legierungen bei der Bildung und Zerstörung des röntgenographisch gesicherten Ordnungszustandes Au<sub>3</sub>Cu gewonnenen aufweisen. So tritt, wie Fig. 2 zeigt, für Kupfer-Manganproben im angelassenen Zustand ein deutliches Maximum bei etwa 270° C auf, das durch die Auflösung eines geordneten Zustandes zu erklären ist; nimmt man dagegen die Kurve bei abgeschreckten Proben mit steigender Temperatur auf, so erhält man ein ausgeprägtes Minimum bei etwa 170°, das durch die Bildung der Ordnung zustande kommt. Ein Unterschied zwischen den vorliegenden Kurven und denen der Gold-Kupfer-Legierungen findet sich darin, daß an Stelle der dort in der  $c_p(T)$ -Kurve der abgeschreckten Legierungen auftretenden zwei Minima, die nach SYKES der getrennten Bildung der Nah- und Fernordnung der Atome entsprechen, hier bei den Cu-Mn-Legierungen nur ein Minimum deutlich merkbar ist. Dieses

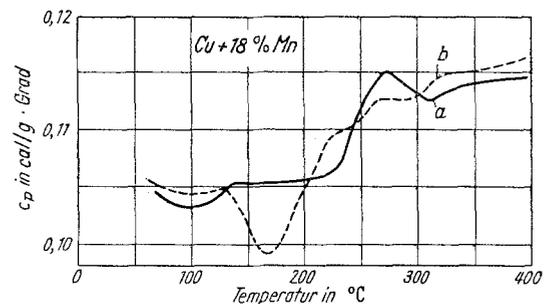


Fig. 2. Temperaturgang der wahren spezifischen Wärme einer Cu-Mn-Legierung mit 18% Mn in verschiedenen Zuständen. a Bei 170° angelassen; b von 500° abgeschreckt

Ergebnis kann als ein wesentlicher Hinweis für das ausschließliche Auftreten einer bloßen Nahordnung, d. h. einer gesetzmäßigen Anordnung der Atome nur in kleinsten Gitterbereichen angesehen werden. Auch die geringe relative Höhe des Maximums der  $c_p(T)$ -Kurve der Kupfer-Mangan-Legierungen im Vergleich zu den sonst bei der Zerstörung von Überstrukturphasen auftretenden weist auf einen geringeren Energieumsatz und damit ebenfalls auf das alleinige Bestehen einer Nahordnung hin.

Auf Grund der Höchstwerte der magnetischen und kalorischen Effekte bei etwa 20 bis 25% Mn hätte man demnach in den kupferreichen Kupfer-Mangan-Legierungen eine der Zusammensetzung Cu<sub>4</sub>Mn oder Cu<sub>3</sub>Mn entsprechende Atomordnung in kleinen inkohärenten Gitterbereichen anzunehmen. Eine andere Deutungsmöglichkeit wäre das Auftreten eines geordneten Zustandes der Spinorientierung. Welche von diesen beiden Deutungen zutrifft, dürfte durch Vergleich der an verschiedenen Legierungssystemen auftretenden Anomalien zu entscheiden sein. Untersuchungen darüber, die sich auf ähnliche Erscheinungen auf der Silberseite des Systems Silber-Mangan sowie bei α-Messing- und Neusilberlegierungen beziehen, sind gemeinsam mit W. RAUB (Schwäbisch-Gmünd) im Gange.

Institut Berlin der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Berlin-Charlottenburg

A. KUSSMANN und H. J. WOLLENBERGER

Eingegangen am 28. Juli 1956

<sup>1)</sup> SCHULZE, A.: Metallische Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin 1950.

<sup>2)</sup> VALENTINER, S., u. G. BECKER: Z. Physik 80, 735 (1933).

<sup>3)</sup> Vgl. SATO, T.: J. Phys. Soc. Japan 5, 287 (1950).

<sup>4)</sup> SYKES, C., u. F. JONES: J. Inst. Metals 59, 257 (1936).

### Mischbarkeit im System Rutill-Zinnstein

Die beiden Oxyde (TiO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub>) sind ditetragonal-dipyramidal (Raumgruppe D<sub>2h</sub><sup>14</sup>) und gehören zum gleichen C4-Strukturtyp<sup>1)</sup>. Die Ionenradien von Ti<sup>4+</sup> (0,64 Å) und von Sn<sup>4+</sup> (0,74 Å) (nach V. M. GOLDSCHMIDT) unterscheiden sich um 15,6% (zu Ti<sup>4+</sup>). Da man die breite Mischbarkeit normalerweise lediglich bis 15% iger Differenz der Ionenradien erwarten