**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

LVIII.

**Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen,
Mangan und Magnesium.**

Von

R. SAHMEN.

Mit 10 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Einleitung.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen binären Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium sind im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen nach der von Herrn Professor G. TAMMANN¹ ausgearbeiteten Methode thermisch untersucht worden. Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch eine mikroskopische Untersuchung angeschliffener Proben der Legierungen geprüft. Da die praktische Anwendung der thermischen Analyse schon in zahlreichen Mitteilungen² aus dem Institut für anorganische Chemie eingehend beschrieben ist, will ich hier nicht näher darauf eingehen, sondern mich gleich der Besprechung der einzelnen Legierungen zuwenden.

1. Kobalt-Kupferlegierungen.

Die Legierungen des Kupfers mit Kobalt sind bis jetzt weder thermisch noch mikroskopisch untersucht worden.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und reines, nickelfreies Kobalt. Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug bei allen Versuchen 20 g. Die Metalle wurden in elektrisch geheizten Porzellanröhren, durch die trockener Wasserstoff geleitet wurde, zusammengeschmolzen. Da aber Wasserstoff bei hohen Temperaturen aufs Thermoelement einwirkt, wurde er,

¹ *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 239.

² *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), u. folg.

nachdem alles geschmolzen war, durch Stickstoff ersetzt, hierauf das Thermoelement eingeführt und schliesslich die Abkühlungs- und Erhitzungskurven in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Als Fixpunkte dienten bei der Eichung des Thermoelementes die Schmelzpunkte des Kupfers = $1084^{\circ 1}$ und des Nickels = $1451^{\circ 2}$.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die mit t_a bezeichneten Spalten der Tabelle enthalten die Temperaturen

Tabelle 1.

Gewichts- prozente		Temperatur der Knicke			Haltepunkte			
					Temperatur			Zeitdauer
Cu	Co	t_a	t_e	t_0	t_a	t_e	t_0	$\Delta x \cdot \frac{dt}{dx}$
0	100	1498	1498	1498	Krystallisationsdauer des Co = 120			
5	95	1472	1481	1476				
10	90	1460	1461	1460				
15	85	1439	1441	1440				
20	80	1424	1438	1431	1100			11
30	70	1400	—	—	1102			21
40	60	1388	1399	1391	1097	1110	1103	37
50	50	1382	1386	1384	1104	1105	1104	61
60	40	1368	1374	1371	1101	1107	1104	67
70	30	1362	1365	1363	1105	1108	1106	93
80	20	1300	—	—	1105	1117	1111	99
90	10	1208	—	—	1109	1110	1108	129
95	5				1111	1111	1111	148
96	4				1105	1111	1108	160
98	2	1092	1095	1093				
99.5	0.5	1085	1091	1088				
100	0	1079	1089	1084	Krystallisationsdauer des Cu = 154			

der auf den Abkühlungskurven beobachteten Knicke und Haltepunkte, die mit t_e bezeichneten Spalten die auf den Erhitzungskurven gefundenen Temperaturen. Die Spalten t_0 enthalten das arithmetische Mittel beider Temperaturen. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Haltezeiten (Δx) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit $\left(\frac{dt}{dx} = \text{Grad Celsius in der Sekunde}\right)$ multipliziert,

¹ HOLBORN und DAY, *Drudes Ann. Phys.* 2 (1900), 535.

² RUER, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 224.

und die so korrigierten Werte wurden in die letzte Spalte der Tabelle eingetragen. Auf Grund der Tabelle wurde das Diagramm Fig. 1 gezeichnet. Die Zeitdauer der Umsetzung bei 1110° ist unten senkrecht auf der Konzentrationsachse aufgetragen.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, krystallisieren aus Schmelzen, von 0—10% Kupfer beim Überschreiten der Kurve AB , Mischkrystalle von β -Kobalt mit Kupfer, die im Diagramm mit β_1 bezeichnet sind. Die Linie Aa gibt die Zusammensetzung der Mischkrystalle an, welche mit den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Linie ABC angegeben wird, im Gleichgewicht sind. Die Punkte der Linie Aa sind nicht bestimmt worden, da das Ende der Krystallisation auf jenen Abkühlungskurven nicht zu erkennen war. Doch ist die Lage dieser Linie durch den Punkt A und den Punkt a , bei dem die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen ab Null wird, bestimmt. Von 0—10% Kupfer ist die Krystallisation beim Überschreiten der Linie Aa beendet.

Bei kupferreichen Schmelzen, die zwischen a und b liegen, bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Kurve ABC bis zum Punkt C . Wenn sie bei 1110° in diesem Punkte angelangt ist, bildet sich aus einem Teil des gesättigten Mischkrystalles a und aus der Schmelze C das Endglied b einer neuen Mischkrystallreihe, die im Diagramm mit β_2 bezeichnet ist. Der Rest der Schmelze wird bei der Krystallisation von b verbraucht. Aus Schmelzen, die zwischen b und C liegen, krystallisieren primär wiederum die kobaltreichen Mischkrystalle, die sich aber bei 1110° vollständig in den Mischkrystall b umsetzen. Nachdem alle kobaltreichen Krystalle verbraucht sind, bewegt sich die Schmelze längs der Kurve CD abwärts, während die Zusammensetzung der Mischkrystalle sich längs der Kurve bD ändert. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen C und reinem Kupfer liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Der gesättigte Mischkrystall b enthält etwa 95.5 Gewichtsprozent Kupfer. Denn auf der Schlifffläche eines Regulus mit 95% Kupfer sieht man unter dem Mikroskop in der kupferroten Grundmasse noch kobaltfarbige Krystalle, während die Legierung mit 96% Kupfer ganz homogen ist. Das Intervall zwischen CD und bD ist so klein, daß es sich nicht bestimmen ließe. Auch die Lage des Punktes C konnte nicht genauer festgestellt werden. Er liegt jedenfalls sehr nahe an b . Der bei 1110° gesättigte kobaltreiche Mischkrystall a enthält ungefähr 10 Gewichtsprozent Kupfer, wie man durch Extrapolation aus den Haltezeiten findet, worauf schon oben hingewiesen wurde. Diese Bestimmung ist aber unsicher, und der Krystall a kann auch einige Prozente Kupfer mehr oder weniger enthalten. Denn ein Fehler von einer Sekunde bei der Bestimmung

der Haltezeiten verschiebt den Punkt *a* schon um 2%, weil die Horizontale *aC* sich fast über das ganze Diagramm erstreckt, und daher von der Zeitenkurve unter einem sehr spitzen Winkel geschnitten wird.

Dafs der Punkt *a* nicht weit von 10% Kupfer liegen kann, geht auch aus der Struktur der Legierungen in diesem Gebiet hervor, denn auf der Schlifffläche des Regulus mit 10% Kupfer findet man bei einer 650fachen Vergrößerung kein Kupfer, während man im Regulus mit 15% Kupfer schon bei 60facher Vergrößerung sehen kann, dafs die primär ausgeschiedenen kobaltgrauen Mischkrystalle von einer dünnen kupferroten Schicht umgeben sind.

Da sowohl β -Kobalt¹ als auch Kupfer mit β -Nickel² eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, müssen die β_1 - und β_2 -Kobalt-Kupfermischkrystalle ein und derselben kristallographischen Klasse angehören, und wir dürfen streng genommen, bei den Kobalt-Kupferlegierungen nicht von einer β_1 -Reihe und einer β_2 -Reihe, sondern nur von einer Mischungsreihe mit einer Lücke sprechen.

Bei der Abkühlung wandelt sich das β -Kobalt bekanntlich um; das bei hohen Temperaturen nicht magnetisierbare Kobalt wird magnetisierbar. Da diese Umwandlung thermisch nicht nachgewiesen werden kann, so wurde dieselbe in folgender Weise untersucht. Zwischen beide Hälften eines zersägten Regulus wurde die Lötstelle eines Thermoelementes geklemmt. Beide Drähte des Thermoelementes waren voneinander und vom Regulus durch dünne Glimmerplatten isoliert. Der Regulus wurde, damit er nicht zu schnell abkühlt, mit Asbestpapier umwickelt, darauf erhitzt, und von Zeit zu Zeit in die Nähe einer beweglichen Magnetnadel gebracht. Auf diese Weise wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher der Regulus seine Magnetisierbarkeit verliert. Um die Temperatur zu finden, bei welcher die Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung wieder auftritt, wurde der glühende Regulus so lange in der Nähe der Magnetnadel gehalten, bis er sie wieder anzog. Die Temperatur, bei welcher dieses stattfand, wurde am Galvanometer abgelesen und notiert. Die so gefundenen Temperaturen des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und in das Diagramm Fig. 1 eingetragen (Kurven *ca*, *b*₁ und *d*₁, *b*₂, *e*).

Wie aus der Tabelle und dem Diagramm zu ersehen ist, sinkt die Umwandlungstemperatur der kobaltreichen Mischkrystalle mit

¹ W. GUETTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 353.

² W. GUETTLER und G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 25.

Tabelle 2.

Gewichtsprozente		Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
Cu	Co		
0	100	1120	1115
5	95	1085	1090
10	90	1045	1040
15	85	1050	1030
20	80	1045	1040
80	20	1040	1050
90	10	1070	1065
95	5	970	950
96	4	975	930
97	3	900	895
98	2	880	850

steigendem Kupfergehalt von 1115° bis auf 1050° bei einem Gehalt von 10 % Kupfer. Von hier bis 90 % Kupfer bleibt die Umwandlungstemperatur konstant. Daraus folgt, daß der bei 1050° gesättigte kobaltreiche β_2 -Mischkristall α_1 , ebenso wie der bei 1110° gesättigte Mischkristall α ungefähr 10 % Kupfer enthält. Die Linie *cd* beschreibt das Ende der magnetischen Umwandlung. Es ist klar, daß jenes Verfahren nur die Temperatur des Verschwindens der Magnetisierbarkeit zu bestimmen gestattet. Zur Feststellung eines Umwandlungsintervalles wäre eine quantitative Methode heranzuziehen.

Wie wir sahen, bestehen die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer bei 1050° aus einem Konglomerat der gesättigten Mischkristalle α_1 und b_1 . Entsprechend der plötzlichen Änderung der Konzentration der beiden gesättigten Mischkristalle α_1 und b_1 ist eine diskontinuierliche Änderung der magnetischen Umwandlungstemperatur dieser beiden gesättigten Mischkristalle zu erwarten. Diese diskontinuierliche Änderung konnte auch in der Tat nachgewiesen werden. Die Legierung mit 95 % Kupfer besteht hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkristall b_1 . Infolgedessen wurde hier die magnetische Umwandlung bei 950° gefunden. Bei 96 % Kupfer fand sie bei einer etwas niedrigeren Temperatur statt. Mit steigendem Kupfergehalt bis zu 98 % Kupfer fällt die Umwandlungstemperatur schnell ab. Die Legierung mit 99.0 % Kupfer war bei Zimmertemperatur noch magnetisierbar. Der Magnetismus war aber

so schwach, daß die Umwandlungstemperatur nicht bestimmt werden konnte. Bei 99.5 % Kupfer konnte bei Zimmertemperatur keine Magnetisierbarkeit mehr nachgewiesen werden. Der weitere Verlauf der Umwandlungskurve b_2e konnte daher nicht verfolgt werden.

Der Kurve b_2e , welche den Beginn der magnetischen Umwandlung der kupferreichen Mischkrystalle beschreibt, muß noch eine zweite Kurve fg entsprechen, durch welche das Ende dieser Umwandlung beschrieben wird. Doch auch diese Kurve kann, wie die Kurve cd , nur bei Anwendung einer quantitativen Untersuchungsmethode festgelegt werden.

Bei den Legierungen mit 90 % und weniger als 90 % Kupfer konnte die Temperatur des Verschwindens und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit der kupferreichen Mischkrystalle nicht beobachtet werden, da sie hier durch den Magnetismus der kobaltreichen Mischkrystalle verdeckt wird. Durch quantitative Methoden dürfte festzustellen sein, daß die Kurve der magnetischen Permeabilität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen von 10—95.5 % Kupfer zwei Diskontinuitätssprünge besitzt, von denen der erste bei 950° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles f und der zweite bei 1050° der Umwandlung des gesättigten Mischkrystalles d entspricht.

Nach W. GUERTLER¹ kann die Konzentration des Endgliedes einer Reihe von Mischkrystallen auch aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Konzentration ermittelt werden. Bei der Konzentration, welche der Zusammensetzung des Endgliedes der Mischkrystallreihe entspricht, findet sich auf jener Kurve ein Knick. REICHARDT² hat die elektrische Leitfähigkeit der Kobalt-Kupferlegierungen bestimmt. Aus seinen Angaben ermittelte GUERTLER die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu etwa 95 % Kupfer, was mit den Resultaten der mikroskopischen Untersuchung, welche, wie schon oben mitgeteilt, etwa 95.5 % Kupfer ergab, gut übereinstimmt. Zwischen 0 und 10 % Kupfer hat REICHARDT keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht, so daß die Zusammensetzung des gesättigten kobaltreichen Mischkrystalles aus seinen Angaben nicht bestimmt werden kann.

REICHARDT² hat auch die Thermokräfte der Kobalt-Kupfer-

¹ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 397.

² Drudes Ann. Phys. 6 (1901), 832.

legierungen gegen reines Kupfer bestimmt. Die Kurve dieser Thermokräfte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Ordinaten stellen die Thermokräfte für 1°C in Millionstel Volt dar. Die Diskontinuität bei etwa 60% Kupfer rührt daher, daß die Thermokräfte der Legierungen mit weniger als 60% Kupfer an gegossenen Stäben, mit mehr als 60% Kupfer aber an gezogenen Drähten bestimmt

Fig. 2 (nach REICHARDT).

wurden. Das Kurvenstück ef stellt die Thermokraft der kupferreichen Mischkrystalle dar und die Kurvenstücke ed und cb die Thermokräfte der Konglomerate aus den gesättigten kupfer- und kobaltreichen Mischkrystallen. Das Kurvenstück ab , welches den Thermokräften der kobaltreichen Mischkrystalle entspricht, ist nicht näher bestimmt. Wie man am Diagramm sieht, nimmt die Thermokraft der kupferreichen Mischkrystalle mit zunehmendem Kobaltgehalt schnell zu, während die Thermokraft der Konglomerate mit wachsendem Kobaltgehalt abnimmt. Die der Zusammensetzung des gesättigten Mischkrystalles entsprechende Spitze der Kurve e liegt bei 97% Kupfer. Sie weicht also nur um 1–2% von den aus der Leitfähigkeit und der Struktur ermittelten Zusammensetzungen ab.

Die Struktur der Kobalt-Kupferlegierungen sieht man auf den

Fig. 1—3 (Tafel I). Auf allen drei Bildern ist der helle, primär gebildete Bestandteil der kobaltreiche Mischkrystall. Er ist vom dunklen kupferreichen Mischkrystall umgeben, der durch eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert ist. Mit wachsendem Kupfergehalt nimmt die Menge des hellen Strukturelementes schnell ab, und in den kupferreichen Legierungen ist, wie man in Fig. 3 sieht, der kobaltreiche Mischkrystall in schönen Dendriten krystallisiert.

Die Bruchfläche der Legierungen mit 15 % und mehr Kupfer ist rot, weil beim Brechen nicht die kobaltreichen Krystalle, sondern die weniger widerstandsfähigen kupferreichen Krystalle, welche die ersteren umhüllen, zerrissen werden. Die Schlißfläche dagegen ist noch bei höherem Kupfergehalt grau. Der Schliff mit 30 % Kupfer ist mit bloßem Auge von reinem Kobalt nicht zu unterscheiden. Der Schliff mit 40 % Kupfer ist aber schon schwach rötlich. Mit weiter zunehmenden Gehalt an Kupfer geht die Farbe der Schlißflächen allmählich in die Farbe des reinen Kupfers über.

Nach der MOHSSchen Härteskala ist die Härte der kobaltreichen Mischkrystalle gleich 4 und die Härte der kupferreichen Mischkrystalle gleich 3.

2. Eisen-Kupferlegierungen.

Über die Legierungen des Eisens mit Kupfer gibt es eine umfangreiche Literatur. Da aber in fast allen älteren Arbeiten nicht größere Konzentrationsgebiete, sondern nur einzelne Legierungen von einer bestimmten Zusammensetzung beschrieben wurden, und außerdem gewöhnlich nichts über den Kohlenstoffgehalt des Eisens gesagt ist, sind sie für uns nicht von Interesse. Ich will sie daher nicht alle besprechen, sondern verweise nur auf die Zusammenstellung der Literatur bei I. E. STEAD.¹

Von den älteren Autoren möchte ich nur D. MUSHET² erwähnen. Dieser beobachtete schon 1835, daß die Löslichkeit des Kupfers im geschmolzenen Eisen durch Kohlenstoff stark herabgesetzt wird. Nach seinen Mitteilungen löst geschmolzenes kohlenstoffarmes Schmiedeeisen mehr als die gleiche Gewichtsmenge Kupfer; geschmolzener Stahl und weißes Gufseisen lösen ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes an Kupfer, und in grauem Gufseisen ist Kupfer ganz

¹ Bull. Soc. Encourag. Industr. 102 (1902), 266; Engineering 72 (1901), 851.

² Philos. Magas. [3] 6 (1835), 81.

unlöslich. MUSHET kam zu diesen Resultaten bei einer makroskopischen Besichtigung der Bruchflächen seiner Legierungen. Schlißflächen hat er nicht untersucht.

Die ersten umfassenderen mikroskopischen Untersuchungen stammen von I. E. STEAD¹ und V. O. PFEIFFER.²

STEAD stellte seine Legierungen aus Eisenproben mit 99.5% Eisen, 0.3% Mangan, 0.035% Kohlenstoff und geringen Beimengungen von Silicium, Schwefel, Phosphor und Kupfer dar. Nach STEAD sind geschmolzenes Kupfer und Eisen in allen Verhältnissen mischbar. Eine Schichtenbildung hat er nicht beobachtet. Die Legierungen mit weniger als 2.73% Eisen bestehen aus homogenen Mischkrystallen; Legierungen mit 2.73—92% Eisen — aus eisenfarbigen Mischkrystallen, die vom kupferfarbigen gesättigten Mischkrystall mit 2.73% Eisen umgeben sind. Die Legierungen mit mehr als 92% Eisen enthalten nur eisenfarbige Mischkrystalle und kein freies Kupfer. Schmelz- und Umwandlungspunkte hat STEAD nicht bestimmt. Außerdem fand er, ebenso wie MUSHET, daß ein Zusatz von Kohlenstoff die Löslichkeit von Kupfer in Eisen herabsetzt.

PFEIFFER benutzte als Ausgangsmaterial für seine Legierungen schwedisches Nageleisen mit 0.037% Kohlenstoff und ganz geringen Beimengungen von Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel. Er untersuchte Legierungen mit 0.5—35% Kupfer. Auf der ungeätzten Schlißfläche einer langsam gekühlten Probe mit 0.5% Kupfer fand er bei 1500facher Vergrößerung noch freies Kupfer. Daraus schloß er, daß α -Eisen mit Kupfer keine Mischkrystalle bildet. Ferner nimmt er an, daß die Kupferkörner in schnell gekühlten Proben regelmäßig nach den kristallographischen Achsen des reinen Eisens angeordnet sein müßten, falls Mischkrystallbildung zwischen γ -Eisen und Kupfer besteht. Da er aber die Kupferkörner auf den Schlißflächen der schnell gekühlten Proben unregelmäßig verteilt fand, glaubt der Verfasser, daß γ -Eisen und Kupfer keine Mischkrystalle bilden. Aus dem Umstande, daß die Kupferausscheidungen immer kreisrund sind, und der Schmelzpunkt des Eisens durch Kupfer angeblich nicht erniedrigt wird, folgerte PFEIFFER, daß Kupfer im geschmolzenen Eisen nicht gelöst, sondern nur suspendiert wird. Daß PFEIFFER keine Erniedrigung des Eisenschmelzpunktes durch

¹ S. Anm. 1 auf S. 9.

² *Metallurgie* 3 (1906), 281.

Kupferzusatz gefunden hat, ist auffallend, da nach meinen Beobachtungen, wie hier vorausgeschickt werden mag, des Schmelzpunkts des Eisens durch 35 % Kupfer bereits um 100° erniedrigt wird.

Um die Widersprüche zwischen STEADS und PREYERS Ansichten aufzuklären, unternahm ich die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes auf Grund einer thermischen, mikroskopischen und magnetischen Untersuchung.

Als Ausgangsmaterialien dienten elektrolytisches Kupfer und KRUPPSches Flußeisen, welches nach einer in den KRUPPSchen Werken ausgeführten Analyse folgende Beimengungen enthielt:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 0.07 \%, \\ \text{Si} &= 0.06 \%, \\ \text{Mn} &= 0.10 \%, \\ \text{P} &< 0.01 \%, \\ \text{S} &= 0.019 \%, \\ \text{Cu} &= 0.015 \%. \end{aligned}$$

Die abzuwiegenden Mengen beider Komponenten wurden so berechnet, daß die Summe ihrer Volumina 2.9 ccm betrug. Die Metalle wurden im elektrischen Ofen in einem Porzellanrohr zusammengeschmolzen. Über die Schmelze wurde langsam trockener Stickstoff geleitet. Die Schmelze wurde jedesmal 20—40° über dem Schmelzpunkt des Eisens erhitzt und mit einem Porzellanstabe geführt. Darauf wurde die Abkühlungskurve aufgenommen. Eine Impfung wurde dadurch erzielt, daß der Porzellanrührer in den kälteren Teil des Schmelzrohres hinaufgezogen und im geeigneten Augenblick wieder in die Schmelze getaucht wurde. Bei den mit Impfung aufgenommenen Abkühlungskurven betrug die Unterkühlung nie mehr als 15°, während die Schmelze ohne Impfung bis 40° unterkühlt werden konnte.

Durch Impfung und langsame Abkühlung wurde erreicht, daß der Unterschied zwischen den auf den Abkühlungskurven gefundenen Krystallisationstemperaturen und den auf den Erhitzungskurven beobachteten Schmelzpunkten gewöhnlich nur 1—5° betrug. Nur selten erreichte die Differenz 10—12°. Trotzdem sind in die Tabelle 3 nur die aus den Abkühlungskurven ermittelten Werte aufgenommen, weil bei einigen Versuchen das Ende der Schmelzung auf den Erhitzungskurven nicht scharf ausgeprägt war.¹

¹ Zur Korrektur des Thermoelementes wurden hier und bei den Mangan-

Tabelle 3.

Gewichtsprocente		Beginn der Krystallisation		Haltepunkt	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dx}$	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dx}$
0	100	1532	5.1		
1.0	99.0	1531			
2.5	97.5	1518			
5.1	94.9	1506			
9.9	90.1	1490			
15.0	85.0	1481		1097	0.15
20.0	80.0	1460			
20.3	79.7	1452		1095	0.5
29.1	70.9	1441		1085	1.1
40.7	59.3	1435		1103	1.6
50.4	49.6	1431		1098	2.2
59.0	41.0	1427		1099	2.4
70.0	30.0	1425		1105	3.1
79.9	20.1	1375		1100	3.5
89.6	10.4	—		1105	4.2
97.0	3.0			1095	4.6
97.5	2.5	1092			
98.0	2.0	1096			
98.7	1.3	1090			
100	0	1084	5.1		

Die auf den Abkühlungskurven bei 1100° beobachteten Haltezeiten (ausgedrückt in Sekunden) wurden mit der Abkühlungsgeschwindigkeit (Grad Celsius in der Sekunde) multipliziert und durch das Gewicht des Regulus (in Gramm) dividiert. Die derart korrigierten Haltezeiten sind in der letzten Spalte der Tabelle 3 enthalten.

Nach den Daten der Tabelle 3 ist das Diagramm Fig. 3 gezeichnet, welches dem Diagramm der Kobalt-Kupferlegierungen auffallend ähnlich ist.

Aus dem Diagramm erschen wir zunächst, daß geschmolzenes Eisen und Kupfer in allen Verhältnissen mischbar sind, da die Krystallisationskurve *ABCD* keinen horizontalen Teil aufweist. Es

Kupfer- und Magnesium-Kupferlegierungen außer den Schmelzpunkten des Nickels und Kupfers noch die Schmelzpunkte des Antimons = 630.5° und des Bleis = 326.9° benutzt.

Fig. 3.

könnte der Einwand erhoben werden, daß das Stück *BC* in Wirklichkeit horizontal verläuft, die im Diagramm angegebene Temperaturerniedrigung auf Beobachtungsfehlern beruht, und daher die Schmelze im Konzentrationsgebiet *BC* aus zwei flüssigen Phasen besteht. Wenn dies der Fall wäre, müßten jedoch auf den Abkühlungskurven im Konzentrationsgebiet *AB* Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes *B* zu finden sein. Da dort aber keine Haltepunkte auftraten, so können die Eisen-Kupferschmelzen nicht aus zwei flüssigen Phasen bestehen.

Zur Kontrolle dieser Folgerung aus der thermischen Untersuchung wurde eine Schmelze aus 51% Kupfer und 49% Eisen eine Stunde einer Temperatur von 1580° ausgesetzt. Eine mikroskopische Besichtigung der Schlifffläche des dabei erhaltenen Regulus ergab, daß das Eisen und Kupfer im Regulus gleichmäßig verteilt waren und eine Tendenz zur Schichtenbildung nicht bestand.

Ferner sehen wir aus dem Diagramm, daß die Krystallisation in ähnlicher Weise verläuft wie bei den Kobalt-Kupferschmelzen. Beim Überschreiten der Kurve *ABCD* krystallisieren primär Mischkrystalle von γ -Eisen mit Kupfer. Das Gebiet dieser Krystalle wird durch die Linie *Aa* begrenzt. Bei 1100° reagiert der Rest der Schmelze *D* mit dem gesättigten Mischkrystall *a* unter Bildung von *b*, dem Endgliede einer kupferreichen Mischkrystallreihe. Aus Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen *D* und reinem Kupfer liegt, krystallisieren die kupferreichen Mischkrystalle primär.

Das Endglied *b* dieser Reihe liegt zwischen 97.0 und 97.5% Kupfer, denn der Regulus mit 97.5% Kupfer ist vollkommen homogen, während man auf der Schlifffläche eines Regulus mit 97.0% Kupfer unter dem Mikroskop in der kupferfarbigen Grundmasse schon eisenfarbige Krystalle findet. Das Krystallisationsintervall zwischen *DE* und *bE* liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler und konnte daher nicht genauer bestimmt werden. Ebenso konnte die Lage des Punktes *D* nicht sicher festgestellt werden. Er liegt sehr nahe an *b*. Der bei 1100° gesättigte eisenreiche Mischkrystall enthält ungefähr 3.5% Kupfer. Aus denselben Gründen wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen konnte seine Konzentration nicht genau bestimmt werden.

Die Tabelle 4 enthält die thermisch bestimmten Uwandlungspunkte der Eisen-Kupferlegierungen, und in Fig. 4 sind sie graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die Umwandlungstemperatur von γ - in β -Eisen durch einen Zusatz von Kupfer er-

Tabelle 4.

Gewichtsprocente		Umwandlung in unmittelbar gekühlten Schmelzen		Umwandlung nach Erhitzung auf 900—1000°	
Cu	Fe	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dx}$	Temperatur	$\frac{\Delta x}{m} \cdot \frac{dt}{dx}$
0	100	878	0.7	888	0.6
1.0	99.0	883	—	860	—
2.5	97.5	764	—	809	—
5.1	94.9	723	0.7	798	1.2
9.9	90.1	716	2.0	nicht gesucht	
15.0	85.0	717	2.1	"	
20.0	80.0	706	1.6	788	1.3
50.4	49.6	711	1.3	790	0.5

Fig. 4.

niedrigt und bei einem Gehalt von 3, 2—3, 4 % Kupfer konstant wird. Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur durch Kupfer beweist ganz sicher, daß γ -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet, und daß PFEIFFERS¹ Ansicht, daß Eisen mit Kupfer nicht isomorph sei, nicht richtig ist.²

¹ l. c. S. 10.

² Daß die Umwandlungstemperatur von γ -Eisen in β -Eisen durch Kupfer erniedrigt wird, hat schon OSMOND beobachtet (*Compt. rend.* 110 (1890), 242). Er sagt, daß in zwei Proben mit 4.44 % Kupfer und 0.10 % Kohlenstoff und mit 4.1 % Kupfer und 0.183 % Kohlenstoff der Umwandlungspunkt von γ - in β -Eisen so weit erniedrigt werde, daß er mit dem Umwandlungspunkt von β - in α -Eisen zusammenfalle. Da er aber nicht angibt, wie weit der Umwand-

Die Umwandlungstemperatur hängt von der Art der Abkühlung ab. Wird der Regulus unmittelbar nach der Krystallisation der Schmelze weiter abgekühlt, so tritt die Umwandlung erst 720° mit Unterkühlung ein. (Kurve *c'e'f* in Fig. 4). Wird dagegen der Regulus, nachdem er sich schon einmal umgewandelt hat, auf 900 bis 1000° erhitzt, so findet die Umwandlung schon bei 790° statt. (*cef* in Fig. 4.) Diese Umwandlung findet nach wiederholtem Erhitzen immer wieder bei derselben Temperatur statt. Ins Diagramm Fig. 3 ist nur die obere Umwandlungskurve aufgenommen.

Da die Umwandlungswärme von β - in α -Eisen klein ist, konnte diese Umwandlung thermisch nicht gefunden werden, dagegen konnte sie magnetisch bestimmt werden. Es wurde dieselbe Untersuchungsmethode angewandt wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen. Die Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Wie aus der

Tabelle 5.

Gewichtsprocente		Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Temperatur der Wied. rkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung
Cu	Fe		
0	100	840	800
1	99	800	800
2.5	97.5	795	790
5	95	790	790
20	80	805	795
40.7	59.3	800	785

Tabelle zu ersehen ist, wird die Temperatur der Umwandlung von β - in α -Eisen durch Kupfer nicht nachweislich beeinflusst. Es ist daher wahrscheinlich, daß α -Eisen mit Kupfer keine Mischkristalle bildet. Hiermit stimmt die Beobachtung PFEIFFERS¹ überein, der,

lungspunkt in seiner dritten Probe, die 0.847% Kupfer und 0.102% Kohlenstoff enthält, erniedrigt war, läßt sich aus seinen Angaben die Zusammensetzung des gesättigten γ -Mischkristalls nicht ermitteln.

Ferner hat PIERRE BREUIL (*Compt. rend.* 142 (1906), 1421), die Umwandlungstemperatur einer Reihe von Eisen-Kupferlegierungen, die 0.1—0.17% Kohlenstoff und 0.2—0.8% Silicium enthielten, bestimmt. Trägt man seine Daten in ein Diagramm ein, so erhält man ganz regellos verlaufende Kurven, die sich nicht ungezwungen erklären lassen. Es ist anzunehmen, daß die Umwandlungen bei ihm zum Teil unter Verzögerung stattgefunden haben.

¹ l. c. S. 10.

wie schon erwähnt, noch bei 0.5 % Kupfer bei 1500facher Vergrößerung freies Kupfer sehen konnte.¹

Leider liefs die magnetische Umwandlungstemperatur sich nicht so genau bestimmen, dafs man entscheiden kann, ob die Umwandlungstemperatur von β - in α -Eisen (d in Fig. 3) höher oder tiefer liegt als die Spaltungstemperatur e des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. Denn der Mittelwert aus allen Bestimmungen der magnetischen Umwandlungstemperatur ist 795° , und die thermisch gefundene Spaltungstemperatur des Mischkrystalles e ist 791° . Die Differenz ist also kleiner als die Versuchsfehler bei der Bestimmung der Temperatur der magnetischen Umwandlung. Das Diagramm Fig. 3 mufsste daher so gezeichnet werden, als ob die Umwandlungspunkte d und e bei ein und derselben Temperatur liegen, obgleich dieses der Phasenregel widerspricht; denn wir haben nach Fig. 3 in einem Zweistoffsystem fünf koexistierende Phasen: einen Mischkrystall von γ -Eisen mit Kupfer, β -Eisen (oder β -Mischkrystall), α -Eisen, einem kupferreichen Mischkrystall und Dampf, während bekanntlich in einem Zweistoffsystem nie mehr als vier Phasen nebeneinander bestehen können. Es mufs daher notwendig der Umwandlungspunkt d entweder höher oder tiefer als die Spaltungstemperatur e liegen. Da sich ausserdem nicht feststellen liefs, ob β -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet oder nicht, sind hier sechs Umwandlungstypen möglich, die in Fig. 5 I—VI schematisch dargestellt sind.

In allen sechs Diagrammen der Fig. 5 sind die Gebiete, in denen nur eine Krystallart vorkommt, durch einen Buchstaben, und die Gebiete mit zwei Krystallarten durch zwei Buchstaben bezeichnet. Es sind bezeichnet: das α -Eisen durch α , das β -Eisen durch β , die Mischkrystalle von β -Eisen mit Kupfer durch β_1 , die Mischkrystalle von Kupfer mit Eisen durch Cu und die Mischkrystalle von γ -Eisen mit Kupfer durch γ .

Die Figuren 5, I, II und III stellen die Fälle dar, die möglich sind, wenn die Umwandlungstemperatur d von β -Eisen in α -Eisen höher liegt als die Spaltungstemperatur e des gesättigten eisenreichen Mischkrystalles. In Fig. 5, I bildet β -Eisen keine Mischkrystalle mit Kupfer, in Fig. 5 II und III dagegen wohl. Wenn die

¹ Mit der stärksten, mir zur Verfügung stehenden Vergrößerung (650 fach) konnte ich ein kupferfarbiges Strukturelement noch bei einer Legierung mit 10 % Kupfer sehen, bei 5 % Kupfer aber nicht mehr.

Fig. 5.

Umwandlungstemperatur d tiefer liegt als die Spaltungstemperatur e , können die Zustandsfelder eine der in Fig. 5, IV, V oder VI gezeichneten Lagen einnehmen. In Fig. 5 IV treten keine β_1 -Mischkrystalle auf, in Fig. 5 V u. VI ist angenommen, daß β -Eisen mit Kupfer Mischkrystalle bildet.

Die Legierung mit 98.7 % Kupfer war bei Zimmertemperatur magnetisierbar, die Legierung mit 99.0 % Kupfer dagegen nicht. Aber auch die Legierungen mit 97.5 % Kupfer waren so schwach magnetisch, daß die Umwandlungskurve der magnetisierbaren kupferreichen Mischkrystalle in nicht magnetisierbare nicht bestimmt werden konnte.

Die Struktur der Eisen-Kupferlegierungen ist auf den Abbildungen 4—6 auf Tafel I zu sehen. Auf allen drei Bildern ist das helle Strukturelement α -Eisen, welches aus den primär ausgeschiedenen eisenreichen Mischkrystallen entstanden ist. Die Eisenkrystalle sind von kupferreichen Mischkrystallen umgeben, welche durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel gefärbt sind. Ähnlich wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, ist in den kupferreichen Eisen-Kupferlegierungen die Anordnung der primär ausgeschiedenen Krystalle auffallend regelmässig.

Die Farbe der Schlißflächen der Eisen-Kupferlegierungen geht mit zunehmendem Eisengehalt allmählich von der Kupferfarbe zur Farbe des Eisens über. Die Schlißfläche einer Legierung mit 10 % Eisen ist mit bloßem Auge kaum von Kupfer zu unterscheiden, die Legierung mit 20 % Eisen ist schon etwas grau. Die Legierung mit 50 % Eisen ist schon fast eisenfarbig; sie hat nur noch einen schwachen rötlichen Schimmer. Bei 60 % Eisen sieht man den rötlichen Schimmer nur, wenn man sehr aufmerksam beobachtet, und die Schlißfläche einer Legierung mit 70 % Eisen kann man mit bloßem Auge nicht mehr von reinem Eisen unterscheiden.

Die Bruchfläche einer Legierung mit 85 % Eisen ist rot, weil, ebenso wie bei den Kobalt-Kupferlegierungen, beim Bruch immer die roten kupferreichen Mischkrystalle, welche die Eisenkrystalle umhüllen, zerreißen.

Nach LIPIN¹ wird die Zugfestigkeit des Eisens durch Kupfer gesteigert. Nach seinen Angaben beträgt sie bei gewalzten Stäben aus Flußeisen mit 0.1 % Kohlenstoff 41.0 kg auf 1 qmm, und wird durch Zusatz von 3.5 % Kupfer auf 68.3 kg erhöht. Näheres

¹ *Stahl u. Eisen* 1900, 536 u. 583.

über den Einfluß des Kupfers auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens findet sich in den Handbüchern der Eisenhüttenkunde.¹

3. Mangan-Kupferlegierungen.

A. E. LEWIS² hat die Mangan-Kupferlegierungen mikroskopisch und thermisch untersucht. Nach seiner Beschreibung der Struktur müßte man annehmen, daß Mangan und Kupfer zwei Reihen von Mischkrystallen bilden und die Mischungslücke sich ungefähr von 20—95 % Kupfer erstreckt. Die eutektische Legierung soll 53.39 % Kupfer enthalten. Die von ihm bestimmten Temperaturen, bei denen eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit eintritt, sind im Diagramm Fig. 6 durch Kreise bezeichnet. Da diese Temperaturen aber ganz unregelmäßig im Diagramm verteilt sind, und daher aus ihnen keine Schlüsse auf den Verlauf der Krystallisation gezogen werden können, und LEWIS dieses selbst auch gar nicht versucht hat, so war eine Nachprüfung seiner Angaben wünschenswert. Es ergaben sich dabei ganz andere Resultate.

Während ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschien eine kurze Mitteilung von S. F. SHERTSCHUSCHNY, T. T. URASOW und A. E. RYKOWSKI³ über die Mangan-Kupferlegierungen. Nach dieser Mitteilung bilden Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei 868° und 66.5 Atomprozent oder 69.7 Gewichtsprozent Kupfer. Die von ihnen angegebenen Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, die im Diagramm Fig. 6 durch Punkte dargestellt sind, stimmen recht gut mit den von mir beobachteten Temperaturen überein, welche in Fig. 6 durch Kreuze bezeichnet sind. Am größten ist die Differenz bei den Legierungen mit mehr als 90 % Mangan. Den Schmelzpunkt des Mangans geben die Verfasser um 45° höher an, was daher rühren mag, daß sie zur Eichung ihres Thermoelementes Nickel benutzt und dessen Schmelzpunkt nach HOLBORN und DAY⁴ gleich 1484° gesetzt haben, während er von mir, wie schon oben erwähnt, zu 1451°⁵ angenommen wurde. Da die Ver-

¹ A. LEDEBUR, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 4. Aufl., Leipzig 1908, 1. Abteilg., S. 349. — HANS FREIHERR VON JÜPTNER, Grundzüge der Siderologie, II. Teil, Leipzig 1901, S. 236 u. 272. — HERMANN WEDDING, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., Braunschweig 1891—96, Bd. I, S. 326.

² Journ. Soc. Chem. Industr. 21 (1902), 842.

³ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 (St. Petersburg. 1906), 1050.

⁴ Drudes Ann. Phys. 2 (1900), 585.

⁵ RUEB, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 224.

fasser aber über die Mikrostruktur der Mangan-Kupferlegierungen weiter nichts mitteilen, als daß sie die Annahme einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen bestätigt, so scheint mir eine Veröffentlichung meiner Beobachtungen nicht überflüssig zu sein,

Fig. 6.

weil gerade die Struktur der Mangan-Kupferlegierungen interessant ist. Es läßt sich an ihnen sehr schön verfolgen, wie die bei schneller Abkühlung inhomogen ausgeschiedenen Mischkrystalle durch andauerndes Erhitzen allmählich homogenisiert werden können.

Als Ausgangsmaterial dienten mir elektrolytisches Kupfer und zwei Sorten Mangan. Das eine Mangan (in Tabelle 6 mit I be-

zeichnet) war ein käufliches Präparat und enthielt nach einer von Herrn R. S. WILLIAMS in unserem Institut ausgeführtem Analyse 0.62 % Fe, 0.15 % Si und kleine Mengen Schwefel. Das andere Mangan (in Tabelle 6 mit II bezeichnet) war aus käuflichen Mangan-oxyduloxyd nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren dargestellt und enthielt 0.74 % Fe, 1.14 % Si und Spuren von Aluminium.

Von beiden Komponenten wurden so große Mengen abgewogen, daß die Summe der Volumina 2.8 ccm betrug. Sie wurden in Porzellanröhren in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Das Thermoelement befand sich in einem gewöhnlichen Porzellanschutzhrohr. Nur bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Mangans wurde ein mit Magnesia umkleidetes Porzellanschutzhrohr benutzt. Da das Mangan bei höheren Temperaturen das Porzellan stark angreift, mußte sehr vorsichtig gearbeitet werden. Die Schmelztemperatur des Mangans durfte nur wenig überschritten werden. Die Arbeit wurde auch durch die Zähflüssigkeit der Schmelzen sehr erschwert. Die Abkühlungskurven gaben oft keinen

Tabelle 6.

Gewichtsprocente		Atomprocente		Temperatur des Beginns' der Krystallisation	Temperatur des Endes der Krystallisation
Cu	Mn	Cu	Mn		
—	100 I	—	100	1214	1214
—	100 II	—	100	1218	1218
2	98 I	1.7	98.3	1209	1190
5	95 I	4.4	95.6	1206	1143
10	90 II	8.8	91.2	1182	1148?
20	80 II	17.8	82.2	1165	?
30	70 I	27.1	72.9	1117	874
40	60 I	36.6	63.4	1008	872
45	55 I	41.5	58.5	970	875
55	45 I	51.4	48.6	894	871
60	40 I	56.5	43.5	873	867
65	35 II	61.7	38.3	866	866
70	30 I	66.9	33.1	873	873
80	20 I	77.6	22.4	918	889
90	10 I	88.6	11.4	986	957
95	5 I	94.3	5.7	1047	1011
99	1 I	98.8	1.2	1074	1061
100	—	100	—	1084	1084

deutlichen Knick. Eine Besichtigung des Regulus zeigte dann jedesmal, daß die Schmelze nicht zusammengefloßen war, und das Thermoelement sich in einem Hohlraum befunden hatte. Der Regulus mußte daher oft umgeschmolzen und die Abkühlungskurve zum zweiten Mal aufgenommen werden.

Fig. 7.

Die Abkühlungskurven zeigten, daß Kupfer und Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, denn es wurden keine eutektischen Haltepunkte, sondern Krystallisationsintervalle, auf denen Anfang und Ende der Krystallisation recht deutlich ausgeprägt waren, gefunden. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, und nach der Tabelle ist das Diagramm Fig. 7 gezeichnet. Die Kreuze und die ausgezogene Kurve stellen im Diagramm den Beginn der Krystallisation dar, die Punkte und die gestrichelte Linie — das Ende der Krystallisation.

Wie wir später bei der Besprechung der Mikrostruktur sehen werden, ist die gestrichelte Kurve *AaB* nicht die wahre Grenzkurve des Zustandsgebietes der Mischkrystalle. Die Kurve *AaB* gibt nur an, bei welcher Temperatur bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $0.8-1^{\circ}$ in der Sekunde, der letzte Rest der Schmelze krystallisierte. Zuweilen läßt sich bekanntlich¹ die wahre

Fig. 8.

Sättigungstemperatur der Mischkrystalle durch Beobachtung bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit feststellen. Man findet dann, daß mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit das Krystallisationsintervall kleiner und schließlich konstant wird. Bei Legierungen, die viel Mangan enthalten, läßt dieses Verfahren sich nicht anwenden, da bei langsamer Abkühlung die Schmelze zu lange auf das Porzellan einwirkt und es zerstört.

Bei einigen manganreichen Schmelzen war das Ende der Krystallisation auf den Abkühlungskurven nicht deutlich zu erkennen. Die betreffenden Temperaturangaben sind daher in Tabelle 6 mit einem Fragezeichen versehen. Sehr deutlich ist das Ende der Krystallisation bei den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 30 bis 50 % Kupfer zu sehen. Die Abkühlungskurven aus diesem

¹ G. TAMMANN. *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 299.

Konzentrationsgebiet waren alle von dem in Fig. 8 abgebildeten Typus. ab ist die Abkühlungskurve der Schmelze, bc das Krystallisationsintervall und cd die Abkühlungskurve des vollkommen krystallisierten Regulus. Es fällt auf, daß der untere Teil des Stückes bc gegen die Koordinatenachsen konvex ist, und daß das Ende der Krystallisation ungewöhnlich deutlich ist. Dieser Umstand läßt sich jedoch leicht erklären. Die Krystallisationskurve AB (in Fig. 7) fällt zwischen 30 und 50 % Kupfer ziemlich steil ab. Infolgedessen sinkt schon bei der Ausscheidung einer kleinen Menge von Mischkrystallen die Gleichgewichtstemperatur stark. Daher muß hier auch die Abkühlungskurve steil verlaufen. Während der Krystallisation bewegt sich die Zusammensetzung der Schmelze längs der Kurve AB (Fig. 7) nach B hin. Da das untere Ende der Krystallisationskurve AB flacher ist, muß hier eine größere Menge von Krystallen als oben ausgeschieden werden, bevor die Temperatur um einen Grad fallen kann. Deshalb ist hier auch die Abkühlungskurve flacher.

Daß die Kurve AaB keine wahre Gleichgewichtskurve ist, ergab sich, wie schon erwähnt, bei der mikroskopischen Untersuchung. Denn alle mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit gekühlten Reguli mit nicht mehr als 65 % Kupfer waren inhomogen und wurden erst durch längeres Glühen homogen, wie es an den Abbildungen auf Tafel II zu sehen ist.

Fig. 1 auf Tafel II zeigt uns die mit sehr verdünnter Schwefelsäure geätzte Schlifffläche eines schnell gekühlten Regulus mit 30 Gewichtsprozent Kupfer. Die dunkel geätzten Stellen sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Kerne der Mischkrystalle. Sie sind von helleren kupferreicheren Schichten umgeben, die von der Schwefelsäure weniger angegriffen wurden. Fig. 2 stellt denselben Regulus dar, nachdem er fünf Stunden einer Temperatur von 1050° ausgesetzt gewesen ist. Bei noch längerem Erhitzen wurde er so vollständig homogen, daß gar keine Struktur mehr zu erkennen war. Fig. 3 ist das Photogramm eines mit Schwefelsäure geätzten Regulus mit 50 Gewichtsprozent Kupfer. Ebenso wie beim vorigen Regulus sind die zuerst ausgeschiedenen manganreichen Krystallite dunkler als die sie umgebenden kupferreichen Schichten. In Fig. 4 sieht man die Struktur desselben Regulus nach Ätzung mit Salpetersäure stärker differenziert. Fig. 5 zeigt uns denselben Regulus nach längerem Erhitzen auf 800° . Vergleicht man ihn mit dem in Fig. 4 abgebildeten Regulus, der mit demselben Ätzmittel behandelt ist, so sieht man, daß er bedeutend homogener geworden

ist. Bei noch längerem Exponieren verschwinden schließlich die dunklen manganreichen Flecken (Fig. 5) vollständig, und man erhält einen Regulus, der aus homogenen Polyedern besteht. Ebenso verhalten sich auch die anderen Reguli, deren Konzentrationen zwischen *A* und *B* liegen.

Die Legierung mit 65% Kupfer, die dem Minimum der Krystallisationskurve entspricht, krystallisiert schon bei schneller Abkühlung homogen.

Die Legierungen mit mehr als 65% Kupfer wurden von Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure greift sie an, doch tritt dabei keine Struktur hervor. Eine undeutliche Struktur erkennt man nach einer elektrolytischen Ätzung mit verdünnter Schwefelsäure. Man sieht dann kupferreiche wenig angegriffene Kerne, welche von etwas dunkleren manganreicheren Schichten umgeben sind. Da die Farbenkontraste sehr schwach waren, wurde von einer photographischen Aufnahme abgesehen.

Da die Reguli mit 65—100% Kupfer ziemlich homogen sind, dürfte die ins Diagramm eingezeichnete Kurve *BbC* der wahren Gleichgewichtskurve ziemlich nahe liegen.

Alle Legierungen vom reinen Mangan bis zur Legierung mit 80% Kupfer sind grau. Die Legierung mit 90% Kupfer ist bläsgelb und die Legierung mit 95% Kupfer messinggelb.

Nach der Mohsschen Skala liegt die Härte des Mangans und der Legierung mit 2% Kupfer zwischen 6 und 7. Die Härte der Legierung mit 10% Kupfer ist gleich 4, bei 20 und 30% Kupfer liegt sie zwischen 3 und 4, und bei 40 und mehr Prozent Kupfer ist die Härte gleich 3. Zu den Härtebestimmungen wurden homogenisierte Proben benutzt.

Bei Zimmertemperatur waren alle Mangan-Kupferlegierungen nicht magnetisierbar.

4. Magnesium-Kupferlegierungen.

Die Magnesium-Kupferlegierungen sind bis jetzt nur von O. BOUDOUARD¹ thermisch untersucht worden. In Fig. 9 ist sein Diagramm wiedergegeben. Um es besser mit dem von mir ausgearbeiteten Diagramm (Fig. 10) vergleichen zu können, ist es in demselben Maßstabe und unter Benutzung von Atomprozenten umgezeichnet worden.

¹ Bull. Soc. Encourag. Industr. 102 2 (1908), 200; Compt. rend. 135 (1902), 794.

BOUDOUARD glaubt durch seine Untersuchung die Existenz folgender drei Verbindungen nachgewiesen zu haben: CuMg_2 (mit dem Schmelzpunkt 550°), CuMg (Schmelzpunkt 585°) und Cu_2Mg (Schmelzpunkt 940°). BOUDOUARD hat aber zwischen 0 und 40 Atomprozenten Magnesium viel zu wenig Punkte bestimmt, um eine Krystallisationskurve konstruieren zu können. Da die Maxima auf seiner Krystallisationskurve zum Teil sehr flach sind, und da er die Zeitdauer der Krystallisation bei den eutektischen Temperaturen nicht bestimmt hat, sind die Formeln seiner Verbindungen unsicher. Ferner geht aus seinem Diagramm nicht hervor, ob im System Magnesium-Kupfer Mischkrystalle vorkommen oder nicht.

Da ein Teil seiner Reguli angeblich so spröde war, daß er sie nicht schleifen konnte, schüttete er Magnesium auf geschmolzenes Kupfer und ließ die Schmelze, ohne sie zu rühren, erkalten. Er erhielt auf diese Weise einen Regulus von kontinuierlich sich ändernder Zusammensetzung. Auf der Schmelzfläche dieses Regulus glaubt er seine drei Verbindungen gesehen zu haben. Seine Beschreibung der Mikrostruktur ist aber unklar.

Da somit durch BOUDOUARDS Untersuchung die Existenz der drei Verbindungen noch durchaus nicht unzweifelhaft festgestellt ist, wurden die Magnesium-Kupferlegierungen von mir noch einmal thermisch und mikroskopisch untersucht, wobei es sich ergab, daß eine Verbindung MgCu nicht existiert, und der Schmelzpunkt der Verbindung MgCu_2 von BOUDOUARD um 140° zu hoch angegeben ist.

Die von mir benutzten Ausgangsmaterialien waren elektrolytisches Kupfer und Magnesium mit 0.06% Eisen. Die niedrig schmelzenden magnesiumreichen Legierungen wurden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase und die hochschmelzenden kupferreichen Legierungen in Kohleröhren geschmolzen. Durch Einleiten von Wasserstoff wurden die Metalle gegen Oxydation geschützt. Porzellanröhren konnten nicht benutzt werden, da sie sogar von Legierungen mit nur 10% Magnesium stark angegriffen wurden. Als Schutzhöhren fürs Thermoelement dienten bei den Versuchen im Glasmelzrohr — Glasröhren, bei den Versuchen im Kohlerohr — berufte Porzellanröhren, da beruftes Porzellan von der Schmelze nicht merklich angegriffen wurde. Auch wurden die Schmelzen mit einem beruften Porzellanstabe geführt. Trotz des großen Unterschiedes zwischen den spezifischen Gewichten beider Metalle¹ mischten

¹ Spez. Gew. des Mg 1.74 und des Cu 8.94.

Tabelle 7.

Schmelz- gefäß	Magnesiumgehalt		Temperatur des Beginns der Krystallisation	Eutektische Krystallisation	
	Gewichts- prozent	Atom- prozent		Temp. °	Zeit in Sek.
Kohle	0	0	1084		
"	1	2.6	1085		
"	8	7.5	990	726	25
"	5.5	13.2	901	728	45
"	9.9	22.8	736	728	85
"	18.1	28.3	789	780	35
"	16.4	33.9	797	—	—
"	17.1	35.1	797	557	(7)
"	18.1	36.6	792	554	(15)
"	22.8	42.5	791	556	(45)
Glas	24.7	46.2	776	555	110
Kohle	25.2	46.8	778	547	(60)
Glas	31.6	54.7	605	554	200
"	38.0	61.6	564	552	70
Kohle	40.4	68.8	578	?	85
Glas	40.8	64.3	567	555	—
"	42.0	65.5	571		
"	48.5	66.8	568		
Kohle	48.9	67.2	578	482	(7)
Glas	44.9	68.1	567	486	20
"	50.0	72.4	560	486	65
"	59.8	79.6	510	478	125
"	70.9	86.4		485	180
"	81.4	92.0	550	479	95
"	95	98.0	617	481	20
"	100	100	639		
Kohle	100	100	650		

sie sich, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, recht gut. Nur wenige Versuche mußten wegen ungenügender Mischung verworfen werden. Die Abkühlungskurven wurden bis 300° aufgenommen. Die Summe der Volumina beider Metalle betrug im Glasrohr 7.9 ccm, im Kohlerohr 3.5 ccm.

Die Resultate sind in Tabelle 7 und im Diagramm Fig. 10 enthalten. Die im Kohlerohr bestimmten Temperaturen sind im Diagramm durch Punkte und die im Glasrohr beobachteten sind durch Kreuze bezeichnet. Die Zeitdauer der eutektischen Krystalli-

sation ist in der üblichen Weise durch Senkrechte unter den eutektischen Horizontalen dargestellt. Die Krystallisationsdauer des Eutektikums *B* ist aber nicht mit der Krystallisationsdauer der Eutektika *D* und *F* vergleichbar, da die erstere im Kohlerohr an 3.5 ccm Legierung, die letzteren im Glasrohr an 7.9 ccm Legierung beobachtet wurden.

Die Krystallisationskurve der Magnesium-Kupferlegierungen hat zwei Maxima (*C* und *E* in Fig. 10) woraus hervorgeht, daß Magnesium und Kupfer miteinander zwei Verbindungen bilden, welche ohne Zersetzung schmelzen. Da die Maxima sehr flach sind, kann die Formel der Verbindungen aus der Kurve der primären Krystallisation nicht ermittelt werden. Aus der Form der Abkühlungskurven und aus den eutektischen Haltezeiten ergeben sich aber die Formeln Cu_2Mg und CuMg_2 , denn bei den diesen Verbindungen entsprechenden Konzentrationen (33.3 und 66.7 Atomprozent Magnesium) wird die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation gleich Null, und die Abkühlungskurven haben keine Knicke, sondern ausgesprochene Haltepunkte bei den Schmelztemperaturen der Verbindungen. Die Verbindung Cu_2Mg schmilzt bei 797° , und die Verbindung CuMg_2 bei 570° .

Die Konzentration der eutektischen Schmelzen *B* und *F* ist recht sicher bestimmt, sowohl durch die Schnittpunkte der entsprechenden Kurven der primären Krystallisation, als auch durch die Maxima der eutektischen Haltezeiten. Der Punkt *B* liegt bei etwa 21.5 Atomprozent Magnesium und 730° , und *F* bei etwa 85 Atomprozent Magnesium und 485° . Die Lage des eutektischen Punktes *D* konnte nicht so sicher festgestellt werden. Da der untere Teil der Krystallisationskurve *CD* sehr steil abfällt, sind die Wärmeeffekte beim Beginn der Krystallisation auf diesem Teil der Kurve sehr klein und folglich auch die Knicke auf den Abkühlungskurven unbedeutend. Daher ist auch die Lage der Kurve *CD* unsicher. Der Schnittpunkt der Kurve *ED* mit der eutektischen Horizontalen *cd* kann durch einen kleinen Fehler bei der Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation stark verschoben werden, da *ED* und *cd* sich unter einem sehr spitzen Winkel schneiden. Die Dauer der eutektischen Krystallisation im Konzentrationsgebiet *cd* läßt sich genau bestimmen, dagegen kann sie im Gebiet *Dd* nur annähernd festgestellt werden, weil hier die Temperatur der primären Krystallisation nur wenig über der eutektischen Temperatur liegt. Daher läßt sich auch das Maximum der eutektischen

Krystallisationsdauer nicht genau feststellen. Der eutektische Punkt *D* liegt zwischen 55 und 57 Atomprozent Magnesium und bei 555°.

Fig. 9 (nach Boudouard).

Die Mikrostruktur der Magnesium-Kupferlegierungen stimmt vollständig mit dem Diagramm überein.

Auf den Schliffflächen aller Reguli aus dem Konzentrationsgebiet AB sieht man primär ausgeschiedene Kupferkristalle, umgeben vom lamellaren Eutektikum B . Mit steigendem Gehalt an

Fig. 10.

Magnesium werden die Kupferkrystalle kleiner und das Eutektikum nimmt zu. Fig. 1 auf Tafel III zeigt uns einen Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet. Die primär ausgeschiedenen Kupferkrystalle sind hier durch eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dunkel geätzt. Die lamellare Struktur des Eutektikums ist auf dem Photogramm nicht zu erkennen. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *BC* sehen wir in Fig. 2 auf Tafel III. Die hellen, zum Teil fast geradlinig begrenzten Polygone sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung Cu_2Mg . Sie sind vom dunklen Eutektikum *B* umgeben. Im Konzentrationsgebiet *CD* sind die Krystalle der Verbindung Cu_2Mg vom Eutektikum *D* umgeben. Mit wachsendem Gehalt an Magnesium nimmt das Eutektikum zu. Fig. 3 stellt einen mit sehr verdünnter Salzsäure geätzten Schliff aus diesem Konzentrationsgebiet dar. Die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung Cu_2Mg wurden von der Säure nicht angegriffen und sind daher weiß geblieben, während im Eutektikum die Krystalle der Verbindung CuMg_2 dunkel geätzt sind. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *DE* sehen wir in Fig. 4 auf Tafel III. Die langen dunklen Stäbe sind die primär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung CuMg_2 . Auffallend groß sind hier im Eutektikum einzelne weiße Krystalle der Verbindung Cu_2Mg ; und ebenso sind im Konzentrationsgebiet *CD* die sekundär ausgeschiedenen Krystalle der Verbindung CuMg_2 ungewöhnlich groß. Wir haben hier eine ähnliche Erscheinung, wie sie schon M. LEVIN¹ bei den Gold-Thalliumlegierungen und G. GRUBE² bei den Zink-Magnesiumlegierungen beobachtet haben. Es krystallisieren nämlich in der Nähe des eutektischen Punktes beide Bestandteile des Eutektikums teilweise primär. Einen Schliff aus dem Konzentrationsgebiet *EF*, d. h. dem Gebiet der primären Krystallisation von CuMg_2 aus Schmelzen mit einem Überschuss von Magnesium sehen wir in Fig. 5. Hier sind die primär ausgeschiedenen, von der Salzsäure nicht angegriffenen Krystalle der Verbindung CuMg_2 von körnigem Eutektikum *F* umgeben. Fig. 6 (Tafel III) ist das Bild eines Schliffes aus dem Konzentrationsgebiet *FG* der primären Krystallisation von Magnesium. Man sieht hier schwarze Dendriten von primär ausgeschiedenem Magnesium, die den von G. GRUBE³ in den Magnesium-Aluminiumlegierungen beobachteten Magnesiumkrystallen

¹ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 31.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 77.

³ Z. anorg. Chem. 45 (1905), Tafel IV, Fig. 5 u. 6

sehr ähnlich sind. Die Magnesiumkrystalle sind vom körnigen Eutektikum *F* umgeben.

Die Verbindungen Cu_2Mg und CuMg_2 sind beide sehr spröde und haben die Farbe des reinen Magnesiums. Daher sind nur die ganz kupferreichen Legierungen, die eine genügende Menge von freien Kupfer enthalten, rötlich gefärbt.

Zusammenfassung.

1. Alle vier untersuchten Metallpaare — Kobalt-Kupfer, Eisen-Kupfer, Mangan-Kupfer und Magnesium-Kupfer — sind im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar.

2. Aus den Kobalt-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von ungefähr 10—95.5 Gewichtsprozent Kupfer.

3. Aus den Eisen-Kupferschmelzen krystallisieren Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von etwa 3.5—97.25 Gewichtsprozent Kupfer.

4. Die Temperaturen der magnetischen Umwandlung der Kobalt-Kupfer und der Eisen-Kupferlegierungen wurden bestimmt. Außerdem wurden die Umwandlungstemperaturen der Eisen-Kupferlegierungen thermisch bestimmt.

5. Mangan und Kupfer bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Schmelzpunktsminimum bei 866° und etwa 65 Gewichtsprozent Kupfer.

6. Magnesium und Kupfer bilden zwei Verbindungen: Cu_2Mg mit dem Schmelzpunkt $= 797^\circ$ und CuMg_2 mit dem Schmelzpunkt $= 570^\circ$.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. G. TAMMANN für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1907.