

Kupfer und Phosphor.¹

Von

E. HEYN und O. BAUER.

Mit 11 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt in Kupfer² und Kupferzinnlegierungen³ sowie über die Mittel zu seiner Beseitigung erschien es geboten, zunächst über das Verhalten des Phosphors, des wichtigsten Desoxydationsmittels, in seiner Legierung mit Kupfer Aufschluß zu erlangen. Über die Legierungen zwischen Phosphor und Kupfer sind bereits von L. GUILLET⁴ Mitteilungen gemacht worden. Sie erschienen aber der Nachprüfung bedürftig und beziehen sich auch nur auf phosphorärmere Legierungen. Es sind aber gerade die phosphorreicheren Schmelzen, die sowohl vom praktischen wie vom wissenschaftlichen Standpunkt aus Interesse bieten, da sie in der Form des Phosphorkupfers als Legierungszusatz Verwendung finden. Insbesondere sind die Fragen zu beantworten, bis zu welchem Höchstgehalt man Phosphor mit Kupfer legieren kann, ob es nicht möglich ist, Legierungen mit über 15% Phosphor herzustellen, und ob solche hochhaltige Legierungen irgendwelche Vorteile bei der Darstellung der Phosphorbronze und ähnlicher mit Phosphor desoxydierter Legierungen besitzen.

Zunächst wurde durch Ermittlung des Erstarrungsbildes und des Kleingefüges der Legierungsreihe ein Überblick über das zu bearbeitende Gebiet gewonnen. Die Aufnahme der Erstarrungskurven geschah in der gleichen Weise, wie sie in dem Aufsatz:

¹ Abdruck aus den Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde, 1906, S. 93.

² E. HEYN, Kupfer und Sauerstoff. Mitt. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten, Berlin 1904, S. 137.

³ E. HEYN und O. BAUER, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Mitt. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten, Berlin 1900, S. 315.

⁴ L. GUILLET, Les alliages du cuivre, Génie Civil 47 (1905), 187.

Tabelle 1.

Nr. der Schmelze	Analyt. ermittelte Gehalt an Phosphor in %	Beobachtungen während der Abkühlung	Haltepunkte	
			Oberer in ° C	Unterer in ° C
197	—	H.-O. ¹	1084	—
172	1.67	H.-O. Nur bis 800° beobachtet	1032	?
173	2.76	H.-O.	998	707
174	3.90	H.-O.	967	712
177a	6.55	R.-O. ¹	890	710
263	8.27	R.-O.	707	707
183	10.23	R.-O.	867	707
213	12.72	H.-O.	986	707
212	13.14	H.-O.	995	708
234	13.25	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 998° und stieg dann wieder an bis 1001°	1001	707
229	13.47	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 996° und stieg dann wieder an bis 998°	998	707
217	13.61	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1000° und stieg dann wieder an bis 1003°	1003	706
211	13.83	H.-O.	1012	706
238	14.00	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1014° und stieg dann wieder an bis 1018°	1018	697
237	14.24	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1021° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1017) ²
233	14.28	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1018° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1017) ²
239	14.34	H.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1018° und stieg dann wieder an bis 1023°	1023	(1017) ²
231	14.40	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1015° und stieg dann wieder an bis 1023°	1023	nicht beob.
232	14.48	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1017° und stieg dann wieder an bis 1024°	1024	(1016) ²
193	14.88	R.-O. Galvanometerzeiger fiel infolge Unterkühlung bis 1019° und stieg dann wieder an bis 1022°	1022	(1016) ²
200	14.96	R.-O.	1022	nicht beob.

¹ H.-O. = Schmelzung im Heräus-Ofen.

R.-O. = Schmelzung im Roefsler-Ofen.

² Während der Erstarrung der Schmelzen wurde umgerührt. Bei den in Klammern gesetzten Temperaturen war die Schmelze soweit erstarrt, daß Rühren unmöglich wurde.

„Kupfer und Schwefel“¹ beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und im Schaubild Fig. 1 zusammengestellt. Die Phosphorgehalte sind analytisch ermittelt. Die Probespäne wurden hierbei an den längsdurchgeteilten Blöckchen, die zur Bestimmung

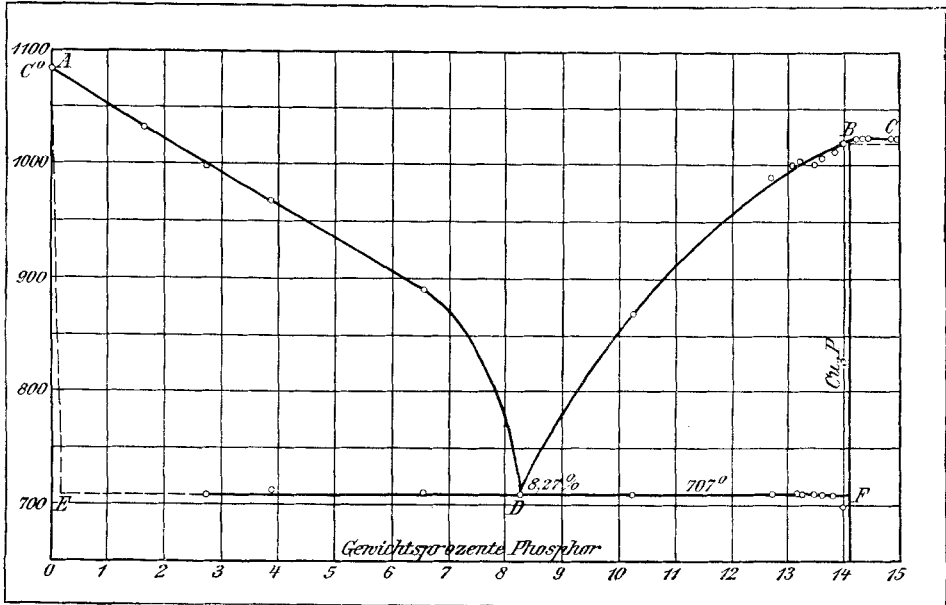


Fig. 1. Erstarrungsbild der Legierungsreihe Kupfer und Phosphor.

Tabelle 2.

Nr.	Phosphor- gehalt in %	Behandlung	Gefüge
188	0.75	Bei 710° C in Wasser ab- geschreckt	Eutektikum deutlich erkennbar, s. Lichtb. 3 Tafel III
185	0.75	Langsam abgekühlt	Desgl.
184	0.5	Desgl.	Einzelne helle Flecken, die mit einem Eutektikum Ähnlichkeit haben, s. Lichtb. 2, Tafel III
191	0.25	Bei 715° C in Wasser ab- geschreckt	Helle Inseln erkennbar
186	0.25	Langsam abgekühlt	Desgl., s. Lichtb. 1, Tafel III
192	0.2	Desgl.	Sehr kleine helle Inselchen
194	0.175	Desgl.	Nur noch Spuren v. hell. Inselchen

¹ E. HEYN und O. BAUER, Kupfer und Schwefel. Metallurgie, Heft 3, S. 73, Jahrg. III, 1906.

der Haltepunkte gedient hatten, durch Hobeln über den ganzen Längsschnitt gewonnen. Die Herstellung der Legierungen geschah meist so, daß erst ein hochphosphorhaltiges 10—15%iges Phosphorkupfer hergestellt und dieses dann mit Kupfer in den gewünschten Verhältnissen zusammengeschmolzen wurde. Die Einsätze im Tiegel waren stets mit Holzkohle bedeckt. Zum Schmelzen der Legierungen diente teils der elektrisch geheizte Heräusofen, teils ein ROESSLERscher Gasschmelzofen.

Die Legierungen haben eine deutlich ausgeprägte eutektische Linie bei 707° C und einen eutektischen Punkt bei etwa 8.25% Phosphor. Bei der Abkühlung der phosphorarmen Schmelzen wurden die Punkte der eutektischen Linie nur bis herunter zu 2.76% Phosphor beobachtet. Bei 14% Phosphor wurde der eutektische Haltepunkt noch eben bemerkt, bei weiter steigendem Phosphorgehalte war er nicht mehr beobachtbar. Die Legierungen von 14.24 bis 14.96% Phosphor bildeten zwischen ihrem oberen und unteren Haltepunkt eine immer dicker werdende breiige Masse, die beim unteren Haltepunkt anscheinend völlig erstarrt war.

Das Ende *E* der eutektischen Linie (siehe Fig. 1) liefs sich durch Abkühlungsversuche nicht sicher ermitteln. Es wurde deswegen die Gefügebeobachtung zur Festlegung des Endpunktes herangezogen. Zu diesem Zwecke wurden noch die in Tabelle 2 aufgeführten Schmelzen hergestellt.

Bei der Ätzung der Schliffe dieser Schmelzen (vgl. Tabelle 2) mit ammoniakalischer Kupferammonchloridlösung färbte sich die Grundmasse dunkel, verhielt sich also abweichend wie reines Kupfer, das hierbei hell bleibt. In der Grundmasse lagen helle Inseln, die bei 0.25% P noch keinen eutektischen Aufbau, bei 0.5 P Andeutungen eines solchen Aufbaues zeigten. Diese hellen Inseln waren umgeben von einem helleren Hof, der allmählich in die dunkle Grundmasse überging. Bei 0.75% P waren deutliche eutektische Adern sichtbar. Auch sie lagen im helleren Hof. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das Kupfer bis zu einer bestimmten Höchstgrenze Phosphor (bezw. Phosphid) in fester Lösung zurückzuhalten vermag. Die Grenze liegt bei etwa 0.175% Phosphor. Sie ist im Erstarrungsbild Fig. 1 mit *E* bezeichnet, und die Mischkristalle mit diesem Gehalt sollen ϵ benannt werden. Die Mischkristalle ϵ färben sich bei Ätzung mit Kupferammonchlorid dunkel. Das Eutektikum δ ist bei phosphorarmen Schmelzen nicht unmittelbar in der dunklen Grundmasse ϵ eingelagert, sondern ist von einem helleren Hof um-

geben, der jedenfalls einen größeren Phosphorgehalt als ε besitzt; dieser Hof werde mit ξ bezeichnet.

Das Ende F der eutektischen Linie auf der anderen Seite liegt deutlich bemerkbar bei etwa 14% Phosphor. Jenseits dieser Grenze ist Eutektikum unter dem Mikroskop nicht mehr wahrnehmbar. Die Legierungen sind dann völlig homogen. Somit dürfte das Ende F der eutektischen Linie einer bestimmten chemischen Verbindung Cu_3P entsprechen, der ein Phosphorgehalt von 14.1%¹ zukommt. Dieser Körper werde im folgenden kurz mit φ bezeichnet. Auf die Gründe, die für das Vorhandensein der chemischen Verbindung Cu_3P sprechen, wird später nochmals näher eingegangen.

Das Eutektikum δ besteht somit aus einem Gemenge von ε

Tabelle 3.

Nr. der Schmelze	Phosphorgehalt in %	Figuren		Gefüge
		Nr. und Tafel der Lichtbilder	Lineare Vergr.	
194	0.175	—	—	Nur Mischkristalle ε des Kupfers mit Phosphid, die von Kupferammonchlorid ² dunkel gefärbt werden. Von ε' bzw. δ nur Spuren
186	0.25	Lichtb. 1, Tafel III	350	Grundmasse ε ; darin helle Inselchen von δ , umgeben v. hellerem Hof ε'^2
184	0.50	„ 2, „	350	Desgl. ²
188	0.75	„ 3, „	350	Deutliches Eutekt. δ in hellerem Hof ε' . Grundmasse ε^2
172	1.67	„ 4, „	350	Eutektikum δ in Grundmasse ε'^3
170	1.84	„ 5, „	350	Desgl. ³
173	2.76	„ 6, „	350	Desgl. ³
175b	7.13	„ 7, Tafel IV	350	Kleine Inseln ε in der eutektischen Grundmasse δ^3
177bU	8.16	„ 8, „	350	Reines Eutektikum δ^3
205 m	8.20	„ 9, „	117	Desgl. ³
Brdt.	9.73	„ 10, „	117	Phosphidkristalle φ im Eutekt. δ^3
Brdt.	10.25	„ 11, „	350	Desgl. ³
202	13.54	„ 12, „	350	Grundmasse: Phosphid φ ; darin Adern des Eutektikums δ^3
238	14.0	„ 13, Tafel V	117	Phosphid φ ; darin dünne Adern des Eutektikums δ^3
237	14.24	—	—	Nur homogene Mischkristalle γ

¹ Als Atomgewichte für Phosphor und Kupfer wurden verwandt 31 u. 63.

² Ätzung mit Kupferammonchlorid.

³ Desgl. Darauf angelassen auf verschiedene Farben.

und φ . Die homogenen Mischkristalle mit höherem P-Gehalt als φ sollen die Bezeichnung γ erhalten.

Über das Gefüge der einzelnen Legierungen gilt das in Tabelle 3 Zusammenge stellte.

Zwischen den phosphorarmen Legierungen des Phosphors mit Eisen und des Phosphors mit Kupfer besteht im Gefüge eine gewisse Ähnlichkeit. Auch mit Eisen vermag der Phosphor Mischkristalle bis zu einer bestimmten Höchstgrenze zu bilden, die etwa bei 1% P liegt.¹ Diese Mischkristalle werden von Kupferammonchlorid dunkel gefärbt. Bei höheren Gehalten beobachtet man Inseln oder Adern von frei ausgeschiedenem, hellgefärbtem Phosphid, das nicht unmittelbar in der dunklen Grundmasse liegt, sondern erst wieder von einem helleren Hofe umgeben ist, dessen Phosphorgehalt höher ist als der der dunkelgefärbten Mischkristalle. Das Gefüge zweier solcher Eisenphosphorlegierungen ist dargestellt in den Lichtbildern 18 und 19, Tafel V. Die Proben sind aus der Thomasbirne vor und während der Entphosphorung entnommen. Die Phosphorgehalte betragen 1.78% P für Lichtbild 18 und 1.22% P für Lichtbild 19.

Die genaue Lage des eutektischen Punktes D für die Kupfer-Phosphorlegierungen ist schwer durch die Erstarrungskurven festzustellen, da die oberen Haltepunkte der Legierungen, deren Gehalt an Phosphor nur wenig von dem des Eutektikums abweicht, nicht deutlich beobachtbar sind. Sie wurde auf folgende Art schätzungsweise ermittelt.

In der Schmelze Nr. 177b war infolge ungenügender Mischung Scheidung in zwei Teile eingetreten. Im oberen Teil O war Eutektikum mit Einsprenglingen von Phosphid, im unteren Teil U dagegen reines Eutektikum beobachtbar. Vgl. Lichtbild 8, Tafel IV. Die zugehörigen Phosphorgehalte betragen:

$$\begin{aligned} O: & 8.57\%, \\ U: & 8.16\%. \end{aligned}$$

Hieraus folgt, daß das Eutektikum einem Phosphorgehalt von etwa 8.16% entspricht.

In einer Schmelze 205 waren sogar drei verschiedene, allmählich ineinander übergehende Zonen gebildet. Die 3 Gefügearten sind in den Lichtbildern 15, 16 und 17, Tafel V, dargestellt. Die

¹ J. E. STEAD, Phosphor und Eisen. Iron and Steel Instit. 1900.

Phosphorgehalte in den einzelnen Zonen wurden analytisch ermittelt. Es ergab sich:

Obere Zone: Eutektikum δ + Phosphid φ ; Phosphorgehalt: 9.06%
(siehe Lichtbild 15),

Mittlere Zone: Nur Eutektikum δ ; Phosphorgehalt: 8.20%
(siehe Lichtbild 16),

Untere Zone: Eutektikum δ + Mischkristalle ϵ ; Phosphorgehalt: 7.25%
(siehe Lichtbild 17).

Demnach würde sich für das Eutektikum der Phosphorgehalt zu etwa 8.20% ergeben.

Die Entmischung der Schmelze 205 erregte den Verdacht, daß die flüssigen Legierungen von Phosphor und Kupfer nicht in allen Verhältnissen mischbar seien. Dies führte zu einer ganzen Reihe von Versuchen, von denen nur der folgende herausgegriffen werden soll.

Eine Schmelze, bestehend aus 74.35 g Kupfer, 95.65 g Phosphorkupfer (mit 15.1% Phosphor) entsprechend einem vermutlichen Gehalt von 8.5 Phosphor wurde unter Holzkohle im Heräusofen eingeschmolzen. Die Schmelze wurde bis 1000° C erhitzt, dann tüchtig umgerührt. Darauf wurde mit einem eisernen Löffel eine Schöpfprobe genommen und in Wasser abgeschreckt. Diese mit 1 bezeichnete Probe ergibt somit den Durchschnittsphosphorgehalt der Schmelze. Die flüssige Schmelze wurde im Tiegel $\frac{3}{4}$ Stunden bei 1000° C der Ruhe überlassen, worauf dann ohne Umrühren eine Probe von der Oberfläche abgeschöpft und in Wasser abgeschreckt wurde. Diese Probe (bezw. mit 2) würde somit der Zusammensetzung der oberen leichteren Schicht entsprechen. Es ergaben sich folgende Phosphorgehalte:

Probe 1	8.26%	Phosphor.
Probe 2	9.23%	„

Bei 1000° C ist somit keine Entmischung der flüssigen Schmelze eingetreten. Entsprechende Versuche wurden durchgeführt, um zu erkennen, ob bis zu Wärmegraden von 720° C herunter Entmischung eintritt, in allen Fällen blieb die Entmischung aus. Die flüssigen Phosphorkupferlegierungen trennen sich somit bei den beobachteten Wärmegraden nicht in Schichten. Die Schichtenbildung bei den Schmelzen 177b und 205 beruht somit auf ungenügender Durchmischung der Schmelze.

Um Sicherheit darüber zu erlangen, daß tatsächlich eine Ver-

bindung Cu_3P (mit 14.1% Phosphor, bezeichnet mit φ) besteht, wurden Messungen der elektrischen Spannungsunterschiede und der spezifischen Gewichte der einzelnen Glieder der Legierungsreihe durchgeführt.

Die elektrischen Spannungsunterschiede wurden gegen Kupfer in normaler Kupfervitriollösung bei Zimmerwärme gemessen. Die Legierungen waren in eisernen Formen zu kleinen Stäben von $5 \times 5 \times 140$ mm gegossen. Sie wurden vor der Messung frisch abgeschmirgelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 zusammengestellt.

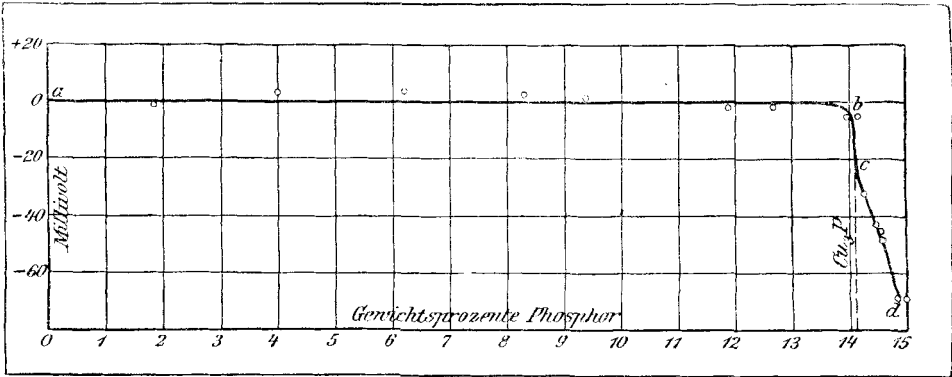


Fig. 2. Elektrische Spannungsunterschiede der Kupfer-Phosphorlegierungen gemessen gegen Kupfer in normaler Kupfervitriollösung.

Die Schaulinie verläuft zunächst wagerecht, d. h. die Legierungen geben bis nahe an 14% Phosphor gegen Kupfer keinen wesentlichen Spannungsunterschied. Bei 14.1% Phosphor sinkt die Linie rasch

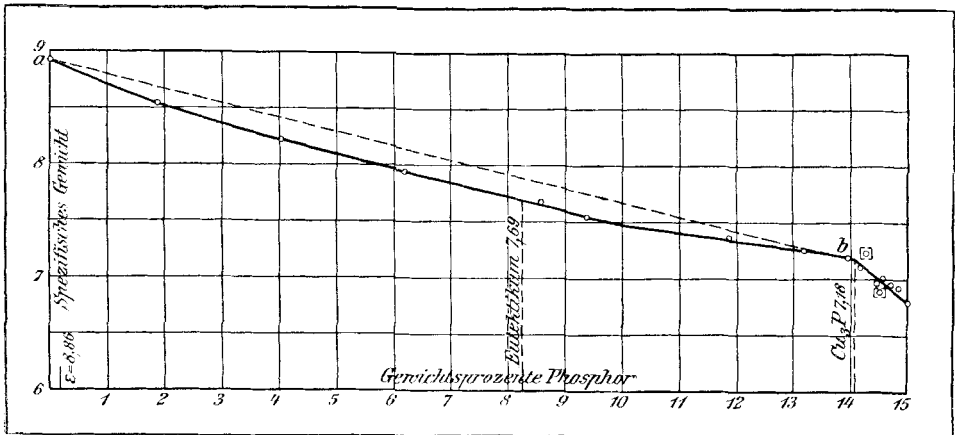


Fig. 3. Dichte der Legierungen von Kupfer und Phosphor.

ab bis zu c ; dort wird sie von der Linie ed , die nahezu geradlinig verläuft, geschnitten. Aus diesem Verlauf ist das Vorhandensein der Verbindung Cu_3P zu schliessen. Die Legierungen mit weniger als 14.1% Phosphor bestehen aus einem mechanischen Gemenge von Mischkristallen ε und der Verbindung φ . Letztere steht entsprechend dem Punkte c in der Spannungsreihe mehr nach der Platinseite zu als das Kupfer, verhält sich also edler als dieses. Nun gilt das Gesetz, daß ein mechanisches Gemenge zweier Stoffe gegen einen dritten Körper nur das Potential des weniger edlen Gemengtheiles zeigt,¹ also in diesem Falle dasjenige der ε -Kristalle. Diese stehen aber in der Spannungsreihe ganz nahe am reinen Kupfer. Erst wenn im Gemenge der Anteil des Eutektikums, und somit auch der Gehalt an ε Null wird, also bei 14.1% Phosphor,

Tabelle 4.

Phosphorgehalt der Legierung in %	Dichte bezogen auf Wasser von 4° C = 1 s	Spez. Volum $\frac{1}{s}$	Wärmegrad, bei der die Ermittlung von s erfolgte in ° C
0.00	8.92	0.112	20
1.88	8.54	0.117	16.5
4.03	8.22	0.122	17
6.20	7.95	0.126	16.5
8.57	7.67	0.130	16.5
9.41	7.55	0.132	16
11.91	7.36	0.136	15.5
13.19	7.26	0.138	16.5
13.96	7.18	0.139	16.5
14.16	7.11	0.141	21.5
[14.29] ²	[7.22]	[0.139]	15
[14.51] ²	[6.89]	[0.145]	7.5
[14.51] ²	[6.93]	[0.144]	19.5
14.56	7.02	0.142	19
14.58	6.95	0.144	18
[14.83] ²	[6.91]	[0.145]	20.5
14.85	6.93	0.144	17.5
15.02	6.79	0.147	17

¹ Vergl. hierüber HERCHKOWITSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 123.

² Die in [] gesetzten Phosphorbestimmungen sind nur durch einmalige Analyse gewonnen, während die übrigen Werte für den Phosphorgehalt Durchschnittswerte aus zwei Bestimmungen sind. — Die zugehörigen Punkte in den Figg. 3 und 4 sind ebenfalls mit [] versehen, um anzudeuten, daß der Wert ihrer Abszisse nicht ganz sicher ist.

kommt sprunghaft die Spannung der Verbindung $\text{Cu}_3\text{P} = \varphi$ entsprechend dem senkrechten Abfall des Zweiges bc zum Vorschein. Die Legierungen mit über 14.1% Phosphor, die homogen zu Mischkristallen γ erstarren, verhalten sich noch edler als die Verbindung Cu_3P . Ihre Spannungswerte liegen auf der Geraden cd . Da Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor durch Schmelzen nicht gewonnen werden können, konnte der Endpunkt für diese Linie nicht festgestellt werden. Er liegt vermutlich bei der der Verbindung $\text{Cu}_5\text{P}_2 (= \psi)$ zukommenden Spannung. Die ununterbrochene Reihe der Mischkristalle zwischen den beiden Verbindungen φ und ψ gibt eine allmählich nach der Platinseite zu ansteigende Spannung.

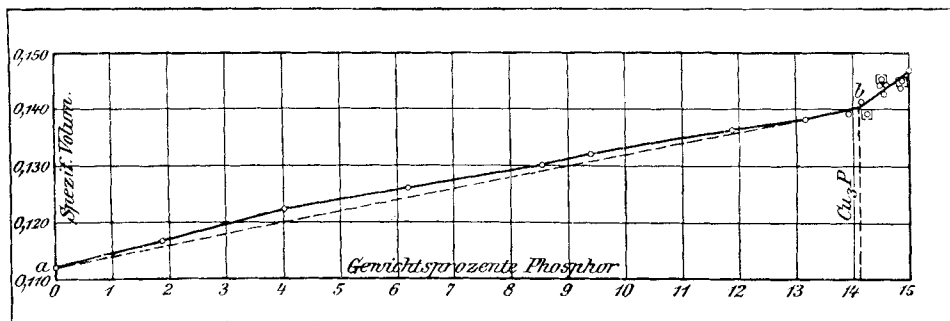


Fig. 4. Die spezifischen Volumina der Legierungen von Kupfer und Phosphor.

Aus den Ergebnissen der Spannungsmessungen ist also der Schluß zu ziehen, daß die erstarrten Legierungen von 0—14.1% Phosphor Gemenge von Kupfer und dem Phosphid Cu_3P und daß die höher phosphorhaltigen Legierungen homogene Mischkristalle aus der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung (vermutlich Cu_5P_2) sind. Damit sind die aus der Gefügebeobachtung gezogenen Schlüsse bestätigt.

Die Dichten der Legierungen wurden im Pyknometer mit gegossenen Stäbchen der einzelnen Schmelzen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und außerdem in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Tabelle und die Fig. 4 enthalten außerdem die spezifischen Volumina, die nach MAEY¹ unter Umständen besseren Aufschluß über den Aufbau der Legierungen geben, als die Dichten. Im vorliegenden Falle geben beide Messungen gleichguten Aufschluß. Der scharfe Richtungswechsel bei 14.1% Phosphor in beiden Figg. 3 und 4 zeigt, daß dort eine chemische Verbindung besteht, die die

¹ MAEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 299.

Diesen Gleichungen entsprechen die Linien *I* und *I'* in Fig. 5; sie müßten übereinstimmen mit den aus der planimetrischen Messung ermittelten Kurven *II* und *II'* für die Flächenprozent. Von diesen ist nur *II* durch einige Punkte ermittelt; sie weicht beträchtlich von *I* ab. Die beobachteten Werte für δ sind sämtlich niedriger als die berechneten.

Zur Ermittlung des Phosphorgehaltes aus dem Gefügebild muß man sich demnach die Linie *II* in Fig. 5 bedienen. Ohne dieses,

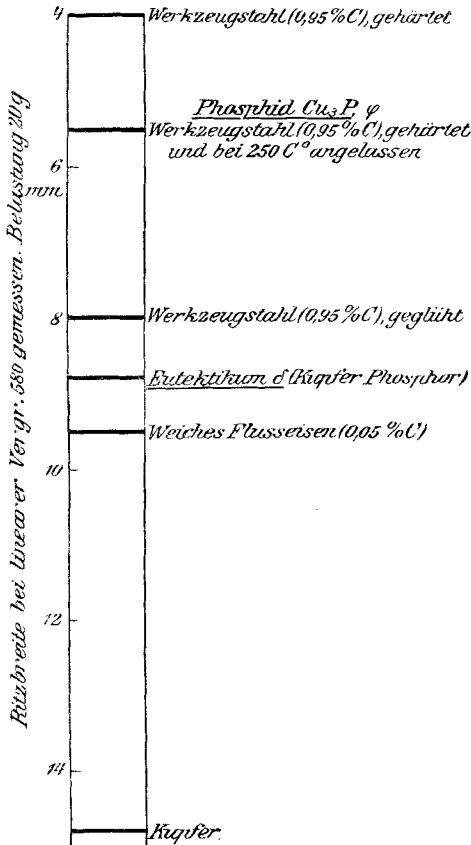


Fig. 6.

lediglich auf Grund der Rechnung ist dies im vorliegenden Falle im Gegensatz zu anderen Legierungen (z. B. Kupfer und Kupferoxydul) nicht möglich. Für Phosphorgehalte unter 4% läßt sich der Phosphorgehalt mit einiger Annäherung rechnerisch ermitteln, wenn der gemessene Flächenanteil des Eutektikums δ in Prozenten mit 10 dividiert wird.

Die Ermittlung der Ritzhärte der Legierungen erfolgte mit dem Ritzhärteprüfer Bauart MARTENS¹ unter einer gleichbleibenden Belastung der Diamantspitze mit 20g. Die erzeugten Ritzbreiten wurden bei 580 facher linearer Vergrößerung in Millimetern gemessen. In Fig. 6 sind zum Vergleich noch die Ritzhärten ge-

härteten, angelassenen und geglähten Werkzeugstahls sowie weichen Flußeisens angeführt. Man erkennt daraus, daß der Phosphor die Härte des Kupfers ganz erheblich steigert. Das Phosphid Cu_3P hat

¹ A. MARTENS, Untersuchung dreier Härteprüfer. „Mittlg. aus den Kgl. Techn. Versuchsanstalten“ 1890, Heft 5.

die Ritzhärte eines gehärteten und angelassenen Werkzeugstahls. Durch 8.25% Phosphor wird die geringe Härte des Kupfers bereits soweit erhöht, daß sie zwischen die des weichen Flußeisens und des geglühten Werkzeugstahls fällt. — Die härtende Einwirkung des Phosphors auf Kupfer übersteigt noch wesentlich diejenige des Zinns;¹ 38% dieses letzteren (entsprechend der Verbindung Cu_3Sn) erreichen noch nicht dieselbe Wirkung, wie 14% Phosphor (entsprechend Cu_3P).

Interessant ist, daß Phosphor und Zinn, die beide so stark härtend auf Kupfer wirken, Verbindungen von gleichem Atomverhältnis mit Kupfer bilden: Cu_3P und Cu_3Sn ;² es besteht somit eine Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von Phosphor und Zinn, soweit es sich um Metallverbindungen handelt.

Versuche über die Abspaltung des Phosphors bei höheren Wärmegraden. Wie Fig. 1 und in etwas vergrößertem Maßstabe Fig. 7 zeigt, verläuft die Linie der oberen Erstarrungspunkte von *B* ab zunächst noch etwas ansteigend bis *J* und dann weiter wagerecht bis *C*. Weiter ist die Linie nicht fortgesetzt, weil Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor durch Schmelzen nicht zu erhalten waren. Man kann also nur das eine Endglied der Reihe der Mischkristalle γ , nämlich die Verbindung Cu_3P , durch Schmelzen gewinnen, das andere Endglied jedoch nicht; die Reihe bricht bei etwa 15% Phosphor ab. Bei Wärmegraden unterhalb des Schmelzpunktes sind dagegen erheblich phosphorreichere Erzeugnisse zu erhalten; ihr Phosphorgehalt ist um so beträchtlicher, je niedriger der erreichte Höchstwärmegrad ist. Hierüber geben folgende Versuche Aufschluß:

1. Stücke von Kupferdrähten gemischt mit rotem Phosphor wurden unter einer Holzkohlendecke im Tontiegel mit einem Bunsendreibrenner erhitzt. Nach einiger Zeit waren die Drähte an der Oberfläche umgewandelt, vgl. Lichtbild 14, Tafel VI; im Innern war noch ein Kupferkern *a* übrig geblieben. Die Umwandlungsschicht *b* war hochphosphorhaltig und bestand aus einem silbergrauen Bestandteil *b*₁ und einem dunkelgrauen Körper *b*₂. Am äußersten Rand von *b*₁ lagen wohl ausgebildete Kristalle, die bei der Analyse

¹ A. MARTENS, *Materialienkunde*, S. 243. Härte der Legierungen von Kupfer und Zinn.

² HEYCOCK und NEVILLE, *Phil. Transactions* 202 A, 1; 1993.

16.4% Phosphor
83.6% Kupfer

also eine der Verbindung Cu_5P_2 entsprechende Zusammensetzung ergaben. Vermutlich ist somit der Körper b_1 die Verbindung Cu_5P_2 ; b_2 ist ein anderer Stoff (Phosphid oder Mischkristall); er unterscheidet sich von b_1 wesentlich durch schnelles Verwittern an der

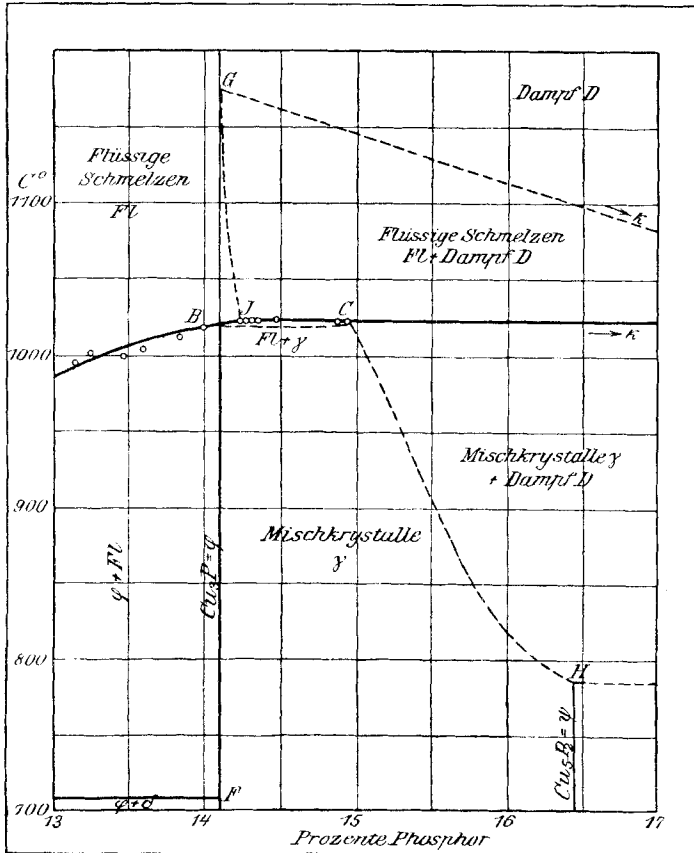


Fig. 7.

Luft unter Bildung grüner Ausblühungen. Der Versuch lehrt, daß bei niederen Wärmegraden sich höhere Phosphide gebildet haben als Cu_3P .

2. Feine Kupferfeilspäne innig mit rotem Phosphor gemengt wurden im bedeckten Tontiegel in einer Kohlensäureatmosphäre mittels Bunsenbrenners auf 300—400° C erwärmt. Ein Teil des

Phosphors verdampfte und setzte sich zum großen Teil außen am Deckel des Tiegels wieder ab. Im Tiegel blieb eine poröse schwarze Masse zurück. Ihr Phosphorgehalt betrug über 30%. Da vermutlich in ihr noch freier Phosphor enthalten war, wurde die Masse gepulvert und ohne neuen Phosphorzusatz nochmals in Kohlensäureatmosphäre auf 300—400° C erhitzt. Nach dem Pulvern der so erhaltenen Masse wurde die Erhitzung noch zum dritten Male wiederholt. Entweichen von Phosphordämpfen während der Erhitzung konnte nicht beobachtet werden. Die Gegenwart von freiem Phosphor ist sonach ausgeschlossen. Die erhaltene gleichartige schwarze, bröcklige Masse enthielt 27.41% Phosphor, bestand also aus sehr hochphosphorhaltigen Phosphiden. Sie wurde zerkleinert und ohne neuen Phosphorzusatz im Tiegel unter Holzkohle erhitzt. Bei 700° C begann Phosphor zu entweichen; die Heizung wurde sofort abgestellt und der Tiegel der Erkaltung überlassen. Äußerlich liefs die Masse noch keine Veränderung erkennen; ihr Phosphorgehalt war aber bereits auf 22.72% gesunken. Mit steigender Hitze nimmt danach die Menge des von dem Kupfer zurückgehaltenen Phosphors ab.

3. Kupferspäne wurden, in ähnlicher Weise wie bei Versuch 2, wiederholt mit rotem Phosphor behandelt; die erhaltene Masse wurde schliesslich zur Entfernung freien Phosphors etwas stärker erhitzt. Sie war schwarz, bröckelig, und liefs sich leicht pulvern. Ihr Phosphorgehalt betrug 23.0%. Dieses Ausgangsmaterial, das *A* genannt wurde, wurde nun verschieden hohen Wärmegraden ausgesetzt und auf seine Zusammensetzung untersucht.

α) Masse *A* unter Holzkohle 2 Stunden bei 800° C erhitzt. Bei etwa 700° C begann Phosphor zu verbrennen; hierbei stieg die Hitze im Tiegel trotz Abstellen der äufseren Heizung bis auf etwa 980° C, blieb hierbei einige Minuten stehen, und fiel dann ab auf 660° C. Verbrennen von Phosphor fand nun nicht mehr statt, die Masse war zusammengebacken. Die Heizung wurde wieder angestellt und auf 800° C gehalten. Im Tiegel hatte sich unten ein kleiner Metallkönig mit einem Phosphorgehalt von 14.65% gebildet; die darüber befindliche zusammengebackene dunkelgraue Masse *B* enthielt 15.3% Phosphor.

β) Masse *B* wurde gepulvert und 2 Stunden unter Holzkohle bei etwa 900° C erhitzt. Dierhaltene Masse *C* ist äufserlich scheinbar unverändert, ihr Phosphorgehalt ist aber auf 14.8% gesunken.

γ) Masse *C* wurde nach dem Pulvern weitere 2 Stunden unter Holzkohle bei etwa 1010—1025° C erwärmt. Die Masse ist hier-

bei zusammengeschmolzen. Ihr Bruch ist splittrig. Sie enthält 14.6% Phosphor. Sie soll mit *D* bezeichnet werden.

δ) Masse *D* wurde wiederum gepulvert und 2 Stunden bei etwa 1100° C unter Holzkohle erhitzt. Die Masse ist geschmolzen und gleicht äußerlich der Masse *D*. Der Phosphorgehalt ergab sich aber zu 14.1%.

4. Versuch 3 wurde nochmals wiederholt. Die Ausgangsmasse *A* enthielt 25.1% Phosphor. Nach zweistündigem Erhitzen bei 800° C war der Gehalt auf 14.8% gesunken. Hierbei hatte sich abweichend von dem Ergebnis bei Versuch 3a kein Metallkönig gebildet. — Infolge zweistündigen Erhitzens bei etwa 900° war der Phosphorgehalt weiter bis auf 14.2% verringert. Bei 1000° betrug nach gleicher Erhitzungsdauer der Phosphorgehalt 14.2 und bei 1100° 14.1%.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse einander gegenübergestellt.

	Versuch 3	Versuch 4
Ausgangsmasse:	23.0	25.1% Phosphor.
Bei 800° C:	15.3	14.8 „ „
„ 900° C:	14.8	14.2 „ „
„ 1000° C:	14.6	14.2 „ „
„ 1100° C:	14.1	14.1 „ „

Wenn auch die Zahlen nicht völlig übereinstimmen, so zeigt sich doch das Gesetz, daß mit steigender Hitze der Phosphorgehalt dem Grenzwerte 14.1%, also der Verbindung Cu_3P zustrebt. Jedem Wärmegrad entspricht ein Gleichgewichtszustand mit einem bestimmten Höchstphosphorgehalt. In Fig. 8 sind die den Versuchen 3 und 4 entsprechenden Gleichgewichtslinien $C_1 H_1$ und $C_2 H_2$ eingezeichnet. Daß sie nicht zusammenfallen, liegt an der Schwierigkeit bei 800° C die Hitze unveränderlich zu erhalten. Da infolge der Verbrennung des freiwerdenden Phosphors starke Wärmesteigerung entsteht, kann sich bereits ein Gleichgewichtszustand einstellen, der einem höheren Hitzegrad entspricht. Die Linien $C_1 H_1$ und $C_2 H_2$ schneiden die Linie *BC* der oberen Erstarrungspunkte in C_1 und C_2 . Je nachdem ob die Erhitzung wie bei Versuch 3 oder 4 erfolgt, erhält man somit das Ende der Erstarrungskurve bei C_1 oder bei C_2 , vorausgesetzt, daß nicht weit über den Schmelzpunkt hinaus überhitzt wird. Geschieht dies dagegen (z. B. längere Zeit bei 1100° C), so erhält man eine Schmelze mit 14.1% Phosphor,

trotzdem daß das Ausgangsmaterial über 20% Phosphor enthielt. In diesem Falle würde das Ende der Erstarrungslinie bereits bei *B* liegen. Bei solcher Art der Erhitzung und Schmelzung würde man überhaupt keine phosphorreichere Legierung als die Verbindung Cu_3P erzielen können. Ob bei Überhitzung auf über 1100° C auch diese Verbindung weiteren Zerfall unter Phosphorbildung erleidet, wurde nicht ermittelt. — Wenn die Erhitzung und Schmelzung von Kupfer und Phosphor rascher erfolgt als bei den Versuchen 3 und 4, so kann es vorkommen, daß die Legierungen den Phosphor nicht völlig bis zum Gleichgewichtszustand abspalten, der Punkt C_1 bzw. C_2 rückt dann weiter nach rechts, beispielsweise bis nach *C* (siehe Fig. 7), entsprechend etwa 15% Phosphor. Bisher konnten die Verfasser keine höhere Abszisse für *C* finden, als etwa 15.25% Phosphor. Wie hoch man mit dem Phosphorgehalt kommt, hängt ab von der Geschwindigkeit der Schmelzung, dem Grad und der Dauer der Überhitzung und auch von der Dauer der Abkühlung bis zum Erstarrungspunkt.

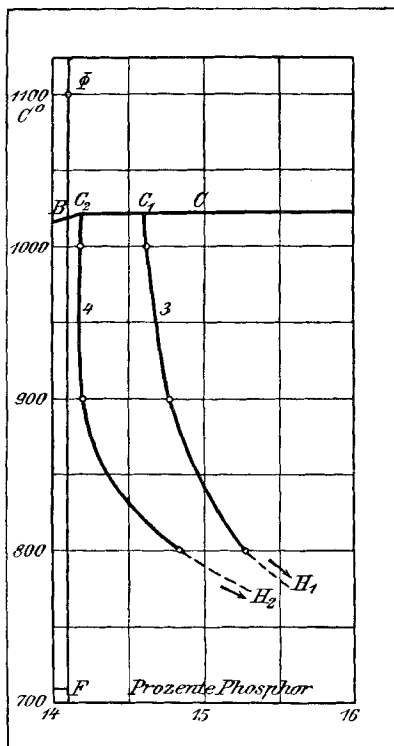


Fig. 8.

Vorschlag zur Herstellung hochphosphorhaltigen Phosphorkupfers für die Desoxydation der Bronzen. Aus obigen Versuchen ergibt sich ein einfaches Verfahren, um hochphosphorhaltiges gesintertes Phosphorkupfer mit über 20% Phosphor zu erhalten. Verwendung können hierbei Kupferspäne finden, die bei der Bearbeitung des Kupfers, beispielsweise bei der Erzeugung der Stehbolzen fallen. Die Späne mengt man mit rotem Phosphor und bringt das Gemisch mit Holzkohle bedeckt in mehrere Tiegel (siehe Fig. 9). Die Tiegel sind durch Deckel verschlossen und durch Tonrohre verbunden, die alle mit Lehm abgedichtet sind. Die Abhitze der

Tiegelöfen zum Schmelzen der Bronze oder Abhitze anderer Öfen wird zur Heizung benutzt. Tiegel 1 erhält die höchste Hitze, aber nicht über 700°C ; es genügen schon $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$. Der dabei entweichende Phosphor gelangt in die schwächer erwärmten Tiegel 2 und 3. Wenn die Beschickung in Tiegel 1 keinen Phosphor mehr abgibt, wird der Tiegel entfernt, Tiegel 2 und 3, rücken nach links, und ein neuer Tiegel mit Beschickung wird angeschlossen usw. Die erhaltenen Phosphorkupfer sind bröckelige Massen, die man entweder unmittelbar oder in Papierhüllen als Desoxydationsmittel anwenden kann. Der Vorzug des Verfahrens beruht in dem höheren

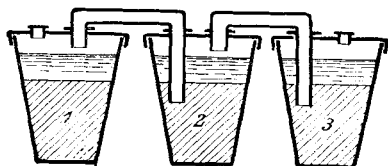


Fig. 9.

Phosphorgehalt des Phosphorkupfers, und der geringen erforderlichen Hitze.

Die Deutung des Erstarrungsbildes von *B* bis *C*. Da Legierungen mit mehr als 14.1% Phosphor bereits unterhalb des Schmelzpunktes Phosphor dampfförmig abspalten, liegt ein Fall vor, bei dem das Erstarrungsbild geschnitten wird von dem Schaubild, das die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den flüssigen Legierungen und ihren Dämpfen darstellt, und das kurz als Verdampfungsbild bezeichnet werden soll.¹ Zur Erläuterung eines solchen Falles, der sich aber nicht auf die Kupfer-Phosphorlegierungen bezieht, sondern einer gedachten Legierungsreihe zwischen den beiden Stoffen *A* und *R* entspricht, diene Fig. 10. Zwischen den beiden Stoffen *A* und *R* werden zwei chemische Verbindungen $V_1 = \varphi$ und $V_2 = \psi$ vorausgesetzt. Die Legierungen zwischen *A* und V_1 bieten kein besonderes Interesse. Die beiden Verbindungen V_1 und V_2 sollen die Fähigkeit besitzen, in allen Verhältnissen homogene Mischkristalle γ zu bilden. Die Verbindung V_2 bilde mit *R* eine Legierungsreihe mit einem eutektischen Punkt. Der Siedepunkt der Verbindung V_1 liege bei *G*. Von der Verbindung V_2 soll vorausgesetzt werden, daß sie nicht unzersetzt siedet; der Siedepunkt von *R* liege bei *N*. Man erhält dann das in Fig. 10 gezeichnete Schaubild, das über die Gleichgewichtsverhältnisse Aufschluß gibt.

¹ BAKHUIS ROOZEBOM, Heterogene Gleichgewichte II, S. 1. Siehe auch ATEN, Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel. *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 386.

- Bereich der Dämpfe oberhalb $ZGKLN$.
 Bereich der flüssigen Legierungen $ADBJGY$ und $RPMN$.
 Bereich der festen Legierungen . $EFBCHOQXSE$.
 Bereich der flüssigen Legierungen,
 die im Gleichgewicht mit den
 Dämpfen stehen YGZ ; $GJCKG$; MLN .
 Bereich der flüssigen und festen
 Legierungen, die miteinander
 im Gleichgewicht stehen . . $ADBFA$; BJC ; $HMPRQO$.
 Bereich der festen Legierungen, die
 im Gleichgewicht mit den
 Dämpfen stehen $CKLH$.

Die in Fig. 10 dargestellten Gleichgewichte gelten nur für Atmosphärendruck und für den Fall, daß die entstandenen Dämpfe

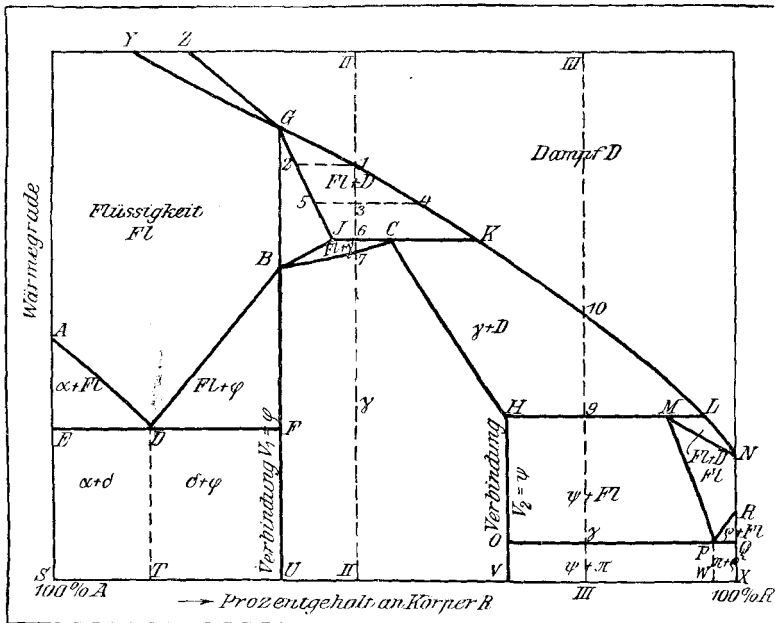


Fig. 10.

nicht frei entweichen können, sondern gezwungen sind, mit den flüssigen und festen Phasen in Berührung zu bleiben. Unter diesen Verhältnissen würde z. B. eine der Senkrechten II III entsprechende Mischung der Stoffe A und R bei Wärmegraden oberhalb des Punktes 1 völlig dampfförmig sein. Beim Wärmegrad 1 beginnt Verdichtung

zur Flüssigkeit 2; bei sinkender Wärme, beispielsweise beim Wärmegrad 3, besteht Flüssigkeit 5 neben Dampf 4, wobei das Verhältnis beider Phasen durch das Verhältnis der Strecken $\overline{34}$ zu $\overline{35}$ dargestellt wird. Bei dem Wärmegrad 6 tritt zu der flüssigen Phase J und der dampfförmigen K noch die feste Phase C (Mischkristalle γ zwischen V_1 und V_2) hinzu. Der Wärmegrad bleibt unverändert, während die Menge des Dampfes ab-, die Menge der festen Mischkristalle C zunimmt; Sinken des Wärmegrades tritt erst ein, wenn der Dampf K verschwunden ist, und von jetzt ab besteht Gleichgewicht zwischen flüssigen Legierungen entsprechend Punkten der Linie BJ und festen Mischkristallen entsprechend Punkten der Linie BC . Bei abnehmender Wärme nimmt die Menge der Mischkristalle zu, die der flüssigen Schmelze ab, bis beim Wärmegrad 7 nur noch Mischkristalle γ übrig sind, die bei weiterer Abkühlung keine Veränderung mehr erleiden. Verfolgt man die Erscheinungen an der Hand derselben Legierung während der Erhitzung, so treten die oben genannten Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ein. — Eine Legierung III (siehe Fig. 10) besteht bei Wärmegraden unterhalb 8 aus Kristallen der Verbindung $V_2 = \psi$ und dem festen Eutektikum π . Zwischen den Wärmegraden 8 und 9 besteht sie aus Kristallen von ψ und flüssigen Schmelzen entsprechend Punkten von MP . Beim Wärmegrad 9 tritt zu den Kristallen ψ und der flüssigen Schmelze M noch der Dampf L hinzu, und es findet bei unveränderlicher Hitze Aufbrauch der flüssigen Schmelze unter ständigem Wachsen der Dampfmenge statt, so daß nur noch Kristalle ψ mit Dampf übrig bleiben. Bei weiterer Erhitzung ändern beide ihre Zusammensetzung, entsprechend dem Verlauf der Linien HC und LK . Die Kristalle ψ werden reicher an Stoff A , sie gehen über in Mischkristalle γ . Ihre Menge nimmt mit steigender Erhitzung ab, bis schließlich beim Wärmegrad 10 die Mischkristalle völlig verdampft sind.

Falls die Verbindung V_1 nicht unzersetzt verdampfen kann, so können sich die Verhältnisse wie in Fig. 11 gestalten. Diese Figur entspricht im wesentlichen den Verhältnissen bei den Kupfer-Phosphorlegierungen, soweit diese nur qualitativ nicht quantitativ betrachtet werden. Beim Schmelzen und Erhitzen derartiger Legierungen unter gewöhnlichen Verhältnissen ist jedoch nicht die oben genannte Bedingung erfüllt, daß der entstehende Dampf nicht frei entweichen kann. Er wird sich verflüchtigen und es bleibt somit nicht, wie im obigen Falle, die Zusammensetzung der ursprünglichen

Legierung unverändert, sondern sie wird immer ärmer an dem flüchtigeren Körper, der in diesem Falle der Phosphor ist. Betrachtet man z. B. die Veränderungen, die eine Legierung *I* (Fig. 11) bei der Erhitzung durchmacht, wenn die entstandenen Dämpfe entweichen und somit das Gleichgewichtsverhältnis nicht mehr beeinflussen. Zunächst ist die Legierung gebildet aus Mischkristallen γ . Beim Wärmegrad t_0 stellen sich die Mischkristalle ins Gleichgewicht

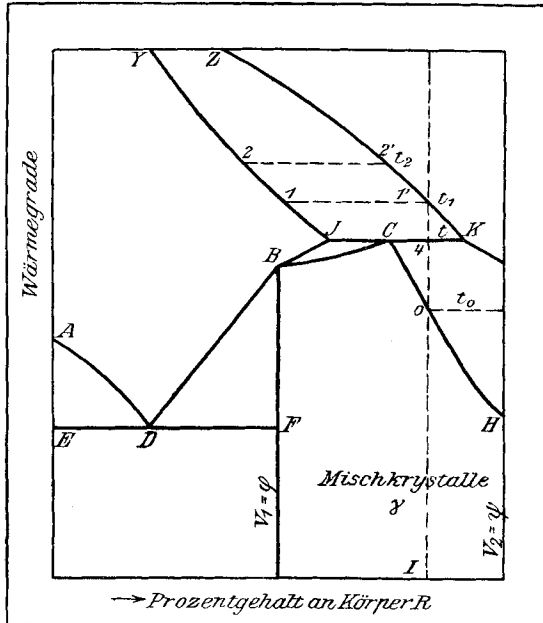


Fig. 11.

mit Dampf von bestimmter Zusammensetzung; wenn letzterer entweicht, so verändert sich die Zusammensetzung der Mischkristalle bei steigender Wärme allmählich von *o* nach *C*, vorausgesetzt, daß die Erhitzung genügend langsam erfolgt, so daß das Gleichgewicht für jeden Wärmegrad tatsächlich erreicht wird. Bei t^0 wandeln sich die Mischkristalle *C* um in flüssige Schmelze *J* und den Dampf *K*; entweicht letzterer, so bleibt schließlich nur die flüssige Schmelze *J* übrig, und wenn man die Legierung erstarren läßt, hat man statt der phosphorreichen Legierung *I* eine phosphorärmere *J* erhalten. Erhitzt man aber die Schmelze *J* noch weiter, beispielsweise bis t_1 , so gelangt man zu einer Schmelze 1, und bei noch höherer Erwärmung, z. B. t_2 , gelangt man zu der Legierung 2, die bei ihrer

Erstarrung entsprechend dem Erstarrungsbild $EADBF$ sich umwandelt. — Geht man zur festen Legierung I zurück und erhitzt diese so rasch, daß wesentliche Mengen Dampf nicht entweichen können, so bleibt der Phosphorgehalt nahezu unverändert; die Legierung kommt bei t^0 zum Schmelzen, und gibt auch, wenn die Erstarrung genügend rasch erfolgt, wieder Mischkristalle γ mit nahezu dem ursprünglichen Phosphorgehalt. Bleibt man beim Vorgang der Erhitzung und Abkühlung innerhalb der beiden besprochenen Grenzggeschwindigkeiten, so erhält man als Ende der Erstarrungslinie JK Punkte zwischen J und Punkt 4.

Die Kurve CH läßt sich durch den Versuch ermitteln, wenn man phosphorreiche Legierungen bei verschiedenen Wärmegraden so lange erhitzt, bis die Dämpfe vollständig entwichen sind. Der bei jedem Wärmegrad erhaltene Rückstand gibt durch seinen Phosphorgehalt die Abszissen der Punkte zwischen C und H . In Fig. 8 waren diese durch Versuch gewonnenen Kurven eingetragen; sie geben mit der Linie BC die Schnittpunkte C_1 und C_2 . Dort mußte demnach bei langsamer Erhitzung und Schmelzung und bei nur geringfügiger Überhitzung über den Schmelzpunkt hinaus die Erstarrungslinie enden. Statt dessen wurde sie durch Versuche bis zu C ($= 14.96\%$ Phosphor) gefunden. Bei der Herstellung dieser Schmelzen war die Erhitzung demnach schneller, als zur Einstellung des Gleichgewichts erforderlich war, und die in Fig. 7 gezeichnete Kurve CH entspricht somit nur einem teilweisen Gleichgewicht. Punkt C ist beobachtet; er würde sich aber bei anderen Versuchsverhältnissen entsprechend verschieben. Die Höhenlage des Punktes H ist beliebig angenommen. Da bei 1100°C (siehe Fig. 8) als Endergebnis eine Legierung mit 14.1% Phosphor erhalten wurde (Punkt Φ) ist anzunehmen, daß die Verbindung Cu_3P bei diesem Wärmegrad sich nicht zersetzt. In Fig. 7 ist der Siedepunkt dieser Verbindung G in willkürlicher Höhe angenommen. Das Schaubild ist dann durch die punktierten Linien ergänzt. Die durch Beobachtung bestimmten Linien sind stark ausgezogen.

Der wagerechte Verlauf der Erstarrungskurven zwischen JC erklärt sich nun; den J und C müssen auf ein und derselben Wagerechten mit K liegen. Der dieser Wagerechten entsprechende Wärmegrad ist als der Siedepunkt der mit γ -Kristallen gesättigten Schmelzen aufzufassen. Über die Abszisse von K ist nichts bekannt; nur die Ordinate ist festgestellt. K kann möglicherweise sehr weit nach rechts liegen, falls die Dämpfe vorwiegend nur Phosphor enthalten. —

(3685)

V = 350



Abb. 1

(3681)

V = 350

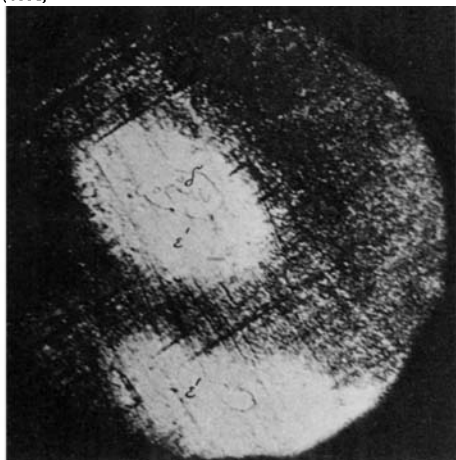


Abb. 2

(3686)

V = 350

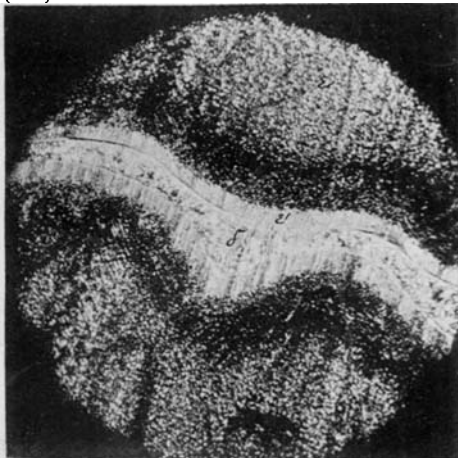


Abb. 3

(3668)

V = 350

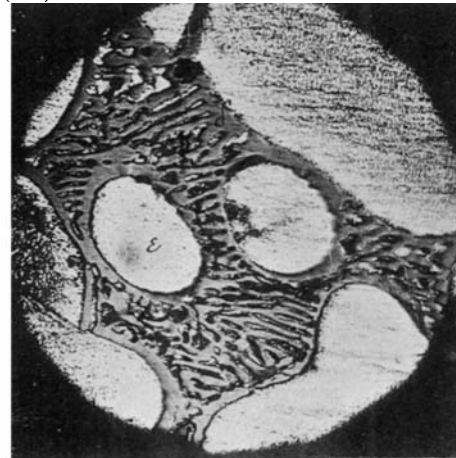


Abb. 4

(3647)

V = 350

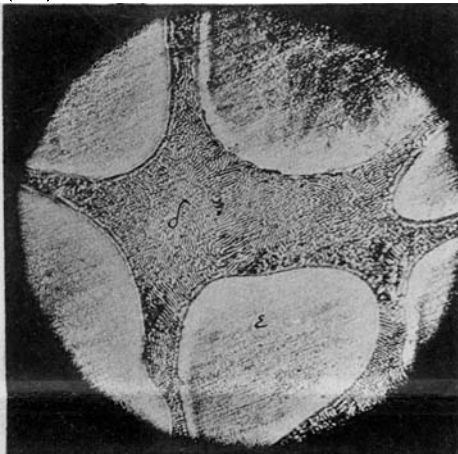


Abb. 5

(4020)

V = 350

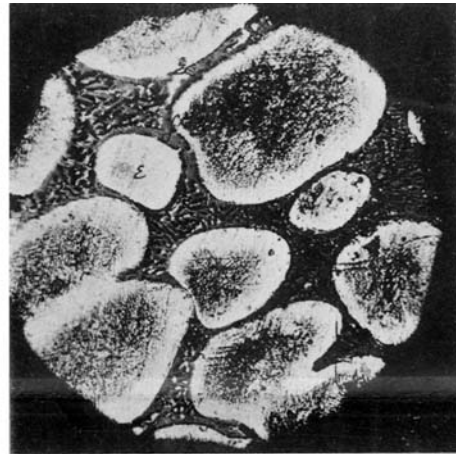


Abb. 6

(3652)

V = 350

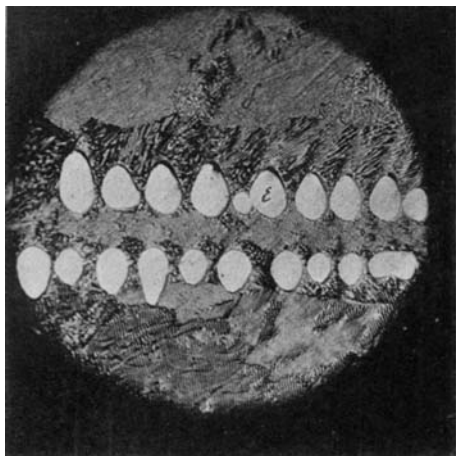


Abb. 7

(3675)

V = 350

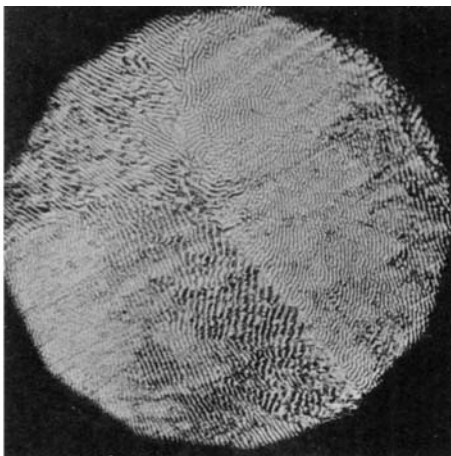


Abb. 8

(3695)

V = 117

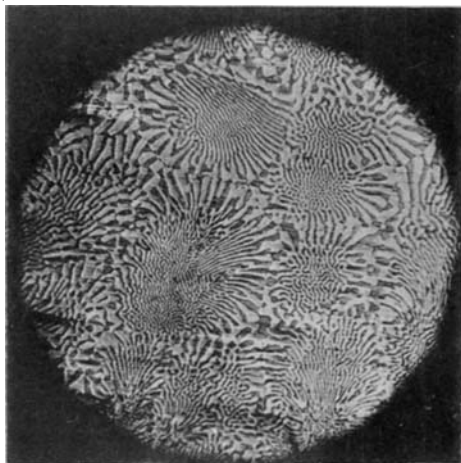


Abb. 9

(3665)

V = 117

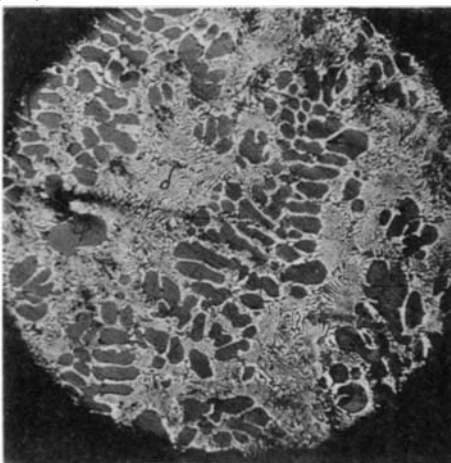


Abb. 10

(3664)

V = 350

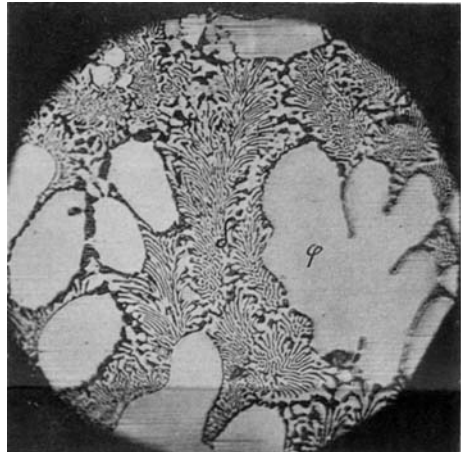


Abb. 11

(3701)

V = 350

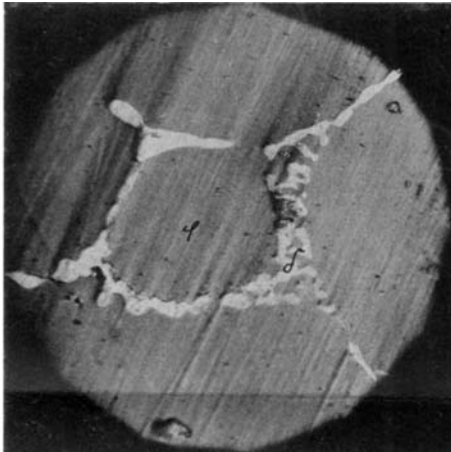


Abb. 12

(9784)

V = 350

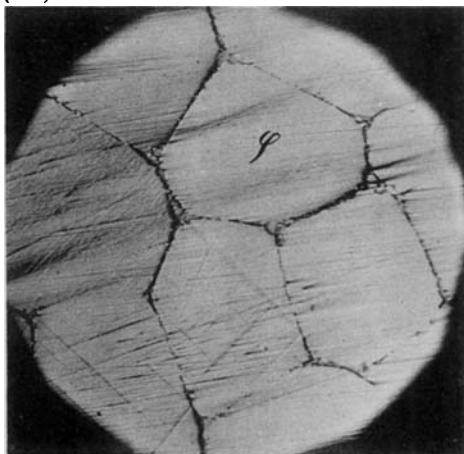


Abb. 13

(3710)

V = 350

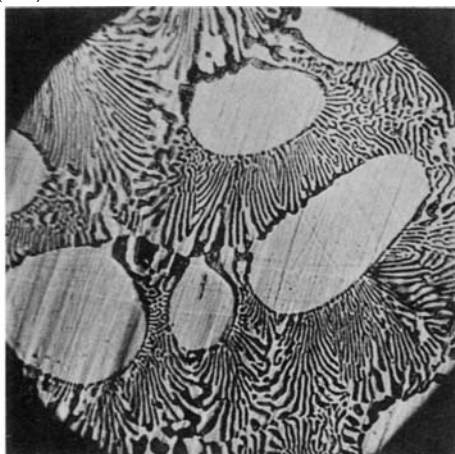


Abb. 15

(9708)

V = 350

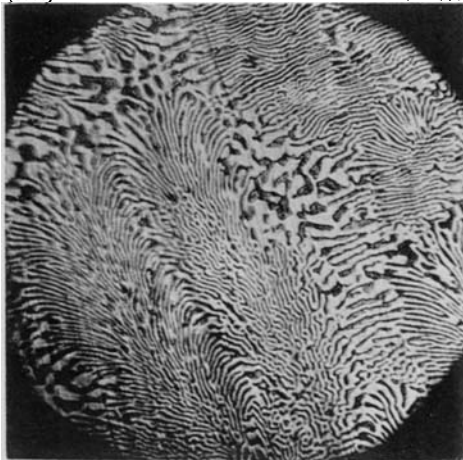


Abb. 16

(3709)

V = 350

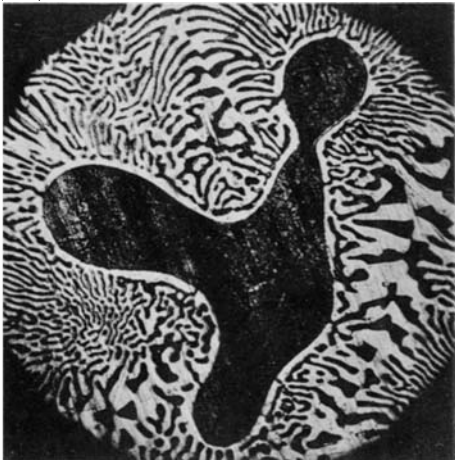


Abb. 17

(2969)

V = 123

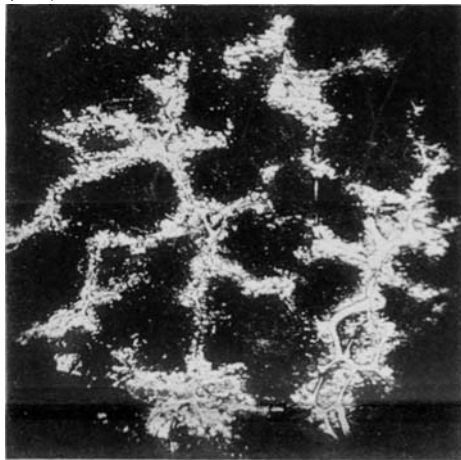


Abb. 18

(2970)

V = 123

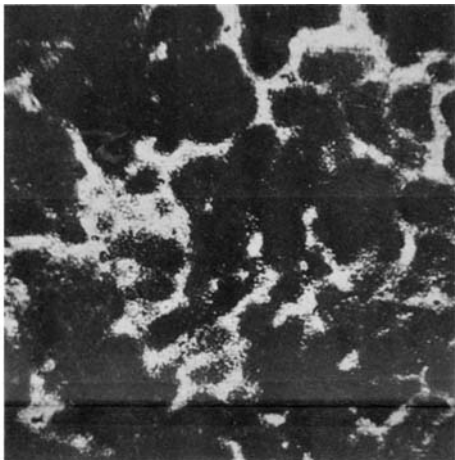


Abb. 19

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das Erstarrungsbild und das Gefüge der Phosphor-Kupferlegierungen wird ermittelt.

2. Das Vorhandensein der Verbindung Cu_3P wird durch die Messungen der Dichten und der elektrischen Spannungsunterschiede bewiesen.

3. Phosphor macht das Kupfer härter. Die härtende Wirkung ist stärker als die des Zinns.

4. Durch Schmelzen können Legierungen mit wesentlich über 15% Phosphor nicht erhalten werden. Dagegen sind phosphorreichere Phosphor-Kupfersorten durch Erhitzung von Kupferspänen und Phosphor bei niederen Wärmegraden (300—400° C) zu erhalten. Ein Vorschlag, diesen Umstand zur technischen Erzeugung von Phosphor-Kupfer zu verwenden, wird gemacht.

5. Bei Höhererhitzung verlieren die phosphorreicheren Legierungen Phosphor; jedem Wärmegrad entspricht ein bestimmter Phosphorgehalt, der unter Abgabe von Phosphor als Grenzzustand erreicht wird. Bei 1100° C ist dieser Grenzphosphorgehalt 14.1%, entspricht somit der Verbindung Cu_3P .

6. Bei rascher Erhitzung und Schmelzung phosphorreicher Legierungen genügt die Zeit nicht, um unter Phosphorabspaltung den Grenzphosphorgehalt herbeizuführen. Diesem Umstande ist es zu danken, daß die technische Erzeugung von Legierungen über 14.1% Phosphor bis etwa 15% durch Schmelzen möglich ist.

7. Die Legierungen mit über 14.1% Phosphor bilden Mischkristalle der Verbindung Cu_3P und einer zweiten Verbindung (vermutlich Cu_5P_2). Die Mischkristalle γ haben bei Phosphorgehalten über 14.3% gleichen Erstarrungspunkt (etwa 1022° C); dieser Wärmegrad entspricht dem Siedepunkt von Schmelzen, die mit Mischkristallen γ gesättigt sind.

Großs-Lichterfelde, 11. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1906.
