

besitzen kann, während eine Legierung mit geringem Gehalt an Eutektikum, das sich an den Korngrenzen absondert, oft rotbrüchig ist.

Theoretische Grundlagen.

Reines Kupfer s. S. 168.

Legierungen des Kupfers mit Gold und Silber s. S. 7 und 68.

Werden durch den trockenen Raffinationsprozeß in keiner Weise beeinflusst. Ag bewirkt eine sehr geringe Verminderung der Leitfähigkeit.

Blei (s. Fig. 115, S. 289): Mischungslücke im flüssigen Zustand zwischen 7,3 und 64,0 Gew. % Cu (Temperatur der primären Erstarrung: 956°). Keine Mischbarkeit in festem Zustande; schon geringe Cu-Zusätze erhöhen den Schmelzpunkt des Pb sehr stark.

Blei bildet, soweit bekannt, außer mit S (PbS) und O₂ mit keiner der in Betracht kommenden Verunreinigungen chemische Verbindungen. Seine Entfernung erfolgt durch Oxydation verhältnismäßig leicht und gleich zu deren Beginn bis herab zu einigen tausendstel Prozent. Es wird dabei zum Teil verdampft, zum Teil verschlackt (als PbO). Der schädliche Einfluß eines Pb-Gehaltes von über 0,1% wird durch Anwesenheit von As oder Cu₂O verhindert.

Eisen (Fig. 117): Im flüssigen Zustand nach den neuesten Feststellungen vollkommene Mischbarkeit¹⁾; die Cu-reichen Legierungen bilden feste Lösungen (bis 3% Fe). Chemische Verbindungen des Fe: Fe₂As, FeAs; FeSb₂, Fe₃Sb₂; Fe₃Sn, FeSn₂; FeZn₃, FeZn₄; größere Affinität zu As (Sb?) als Cu.

Die am leichtesten und vollständigsten durch Oxydation entfernbare Verunreinigung; verschwindet schon beim Einschmelzen fast vollkommen.

Es bilden sich FeO und Fe₂O₃, die als Silicat und Ferrite (Ferro-, Ni-Ferrit) in die Schlacke gehen; diese ist infolge des Ferritgehaltes meist schlecht geschmolzen.

Nickel (Fig. 118): Vollkommene Löslichkeit im flüssigen und festen Zustand; verleiht dem Kupfer große Festigkeit und Zähigkeit und ist daher in

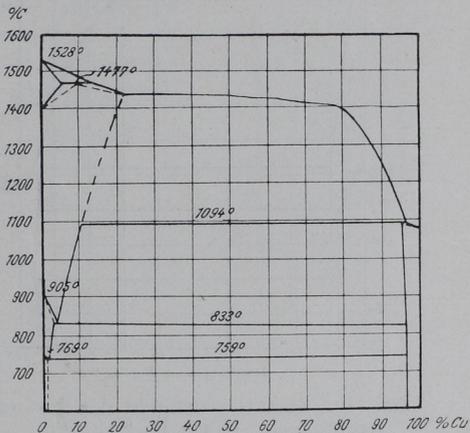


Fig. 117. Zustandsschaubild der Cu-Fe-Legierungen. (Nach Ruer und Goerens; geändert.)

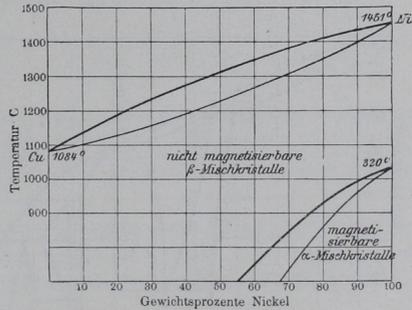


Fig. 118. Zustandsschaubild der Cu-Ni-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

¹⁾ Oberhalb 1500° findet wieder Entmischung statt.

geringen Mengen häufig gern gesehen. Ist gleichzeitig Bi vorhanden, so bildet dieses erst bei einem Ni-Gehalt von 3% und darüber die Verbindung Bi_3Ni . Chemische Verbindungen außerdem: NiBi ; Ni_5As_2 , NiAs ; Ni_5Sb_2 , NiSb ; Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 ; NiZn_3 . Größere Affinität zu As (und Sb, Sn?) als Cu.

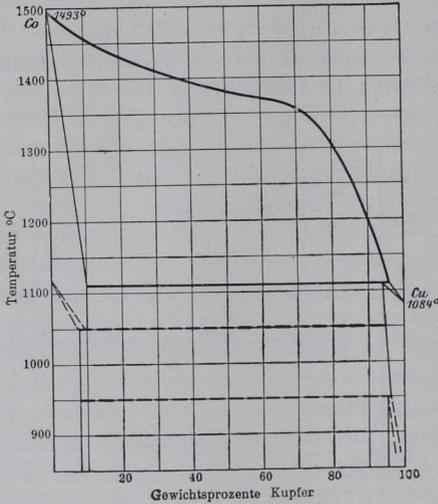


Fig. 119. Zustandsschaubild der Cu-Co-Legierungen. (Nach R. Sahmen.)

Verhält sich bei der Oxydation ähnlich wie Fe und wird nach diesem und vor Ni als Ferrit oder Silicat verschlackt.

Zink (Fig. 120): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; auch die

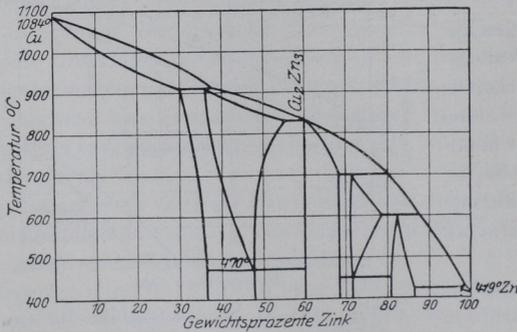


Fig. 120. Zustandsschaubild der Cu-Zn-Legierungen. (Nach V. Tafel und Carpenter.)

Oxydation (zu NiO) erfolgt im wesentlichen erst nach Entfernung von Fe und Co, Verschlackung als Ferrit kurz vor Entfernung des Schwefels (Bratperiode); der Rest bildet mit Cu_2O und As_2O_5 (oder Sb_2O_5) Cupro-Nickel-Arseniat bzw. -Antimoniat, das mit Cu Mischkristalle bilden und in dieser Gestalt verhältnismäßig unschädlich sein soll. Vollständige Entfernung von Ni ist daher durch Oxydation allein nicht möglich.

Kobalt (Fig. 119): Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustande. Chemische Verbindungen: Co_5As_2 , Co_3As_2 , Co_2As , CoAs ; CoSb , CoSb_2 ; Co_2Sn , CoSn ; CoZn_4 . Größere Affinität zu As (Sb, Sn?) als Cu.

wahrscheinlich einzige chemische Verbindung mit Cu, Cu_2Zn_3 , bildet mit Cu und Zn eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen. Weitere Verbindungen: FeZn_3 , FeZn_7 ; NiZn_3 ; CoZn_4 ; Zn_3Sb_2 , ZnSb ; Zn_3As_2 , ZnAs_2 .

Zink macht Kupfer härter; geringe Mengen erhöhen die Geschmeidigkeit und Zähigkeit. Während bei hohem Zn-Gehalt im Messing eine relativ geringe

Überschreitung des Schmelzpunktes genügt, das Zn zu verdampfen, so daß Verflüchtigung bei einer weit unter dem Verdampfungspunkt des ZnO liegenden Temperatur erfolgt, muß bei abnehmendem Zn-Gehalt die Temperatur zu dessen Verjagung unverhältnismäßig hoch gesteigert werden. Es ist daher wohl

zweckmäßig, bei hohem Zn-Gehalt anfangs in reduzierender Atmosphäre zu erhitzen (z. B. unter Zusatz von Kohle); die letzten Mengen müssen jedoch nach Oxydation zu ZnO unter SiO_2 -Zusatz verschlackt werden.

Wismut (Fig. 121): Flüssig vollständige Löslichkeit; keine Verbindung mit Cu; wenn Löslichkeit im festen Zustand überhaupt vorhanden, dann ist sie äußerst gering (unter 0,5% Bi bzw. Cu). Verbindungen: NiBi, NiBi₃; wahrscheinlich auch ein Cupfo-Wismut-Arseniat bzw. -Antimoniat (s. die entsprechenden Ni-Verbindungen), das mit Cu Mischkristalle bildet.

Wismut ist (neben Antimon und Arsen) wohl die unangenehmste und schädlichste Verunreinigung, da es nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch die Festigkeit schon in den geringsten Mengen ungünstig beeinflusst¹⁾; es scheidet sich infolge seines niedrigen Schmelzpunktes beim Erstarren zuletzt, d. h. an den Korngrenzen, aus und bewirkt so bei seiner großen Sprödigkeit eine weitgehende Lockerung des Gefüges. Mit Ni (und anderen Verunreinigungen?) bildet es gleichfalls spröde Verbindungen von niedrigem Schmelzpunkt und vermehrt so die Menge der spröden, zu Brüchen führenden Bestandteile. Mit Sb und As bildet es in Anwesenheit von O₂ Arseniate und Antimoniate, die weniger schädlich sind als reines Bi (s. S. 304.)

Eine Entfernung des Bi ist infolge seiner geringen Affinität zu Sauerstoff durch Oxydation nicht, durch Verdampfung nur bis zu einer gewissen Grenze zu erreichen; dagegen gelingt die Trennung durch elektrolytische Raffination.

Zinn (Fig. 122): Zwei Verbindungen (Cu_3Sn und Cu_4Sn) mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustande. Weitere Verbindungen: Ni₃Sn₂, Ni₃Sn; Co₂Sn, CoSn; Fe₃Sn, FeSn₂. Bis zu 11% Sn machen das Kupfer härter, kleine Gehalte erhöhen die Zähigkeit.

Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Sn kann durch Erhitzen in oxydierender Atmosphäre weitgehende Entzinnung erzielt werden. Von den erzeugten Oxyden bildet wahrscheinlich nur SnO Silicate, da SnO₂ selbst ein Säureanhydrit ist. Weitere Untersuchungen liegen nicht vor.

Antimon (Fig. 123): Flüssig vollständige Löslichkeit; Verbindungen: Cu₅Sb₂ (Cu₃Sb?) und Cu₃Sb; bis 8% Sb in fester Lösung. Andere Verbindungen: Fe₃Sb₂, FeSb₂; NiSb, Ni₅Sb₂; CoSb, CoSb₂; Zn₃Sb₂, ZnSb.

Nach Johnson hat Antimon auf die Eigenschaften des Kupfers folgenden Einfluß:

¹⁾ Schon bei 0,02% Bi entsteht Rotbruch, Kupfer mit 0,1% Bi ist vollkommen unbrauchbar; als Antimoniat sind noch 0,06% Bi unschädlich, bei 0,2% Bi tritt nur Kaltbruch auf.

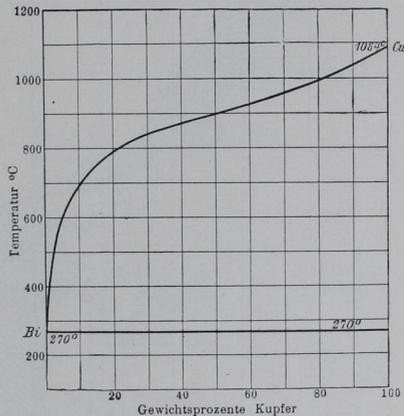


Fig. 121. Zustandsschaubild der Cu-Bi-Legierungen. (Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

1. Bis 0,5% kein schädigender Einfluß auf Warmwalzbarkeit von zähem Kupfer, das von anderen Verunreinigungen frei ist; bei Gegenwart von genügend Sauerstoff läßt sich sogar Kupfer mit bis zu 1% Sb schmieden.
2. In überpoltem Kupfer ruft Sb eine Verringerung des Steigens bzw. „Sprühens“ während der Erstarrung hervor.
3. „Zähes“ Arsenkupfer (0,4% As) wird bei gleichzeitigem Gehalt von 0,2% Sb zum Warmwalzen etwas hart, seine mechanischen Eigenschaften sind aber im übrigen etwas besser.

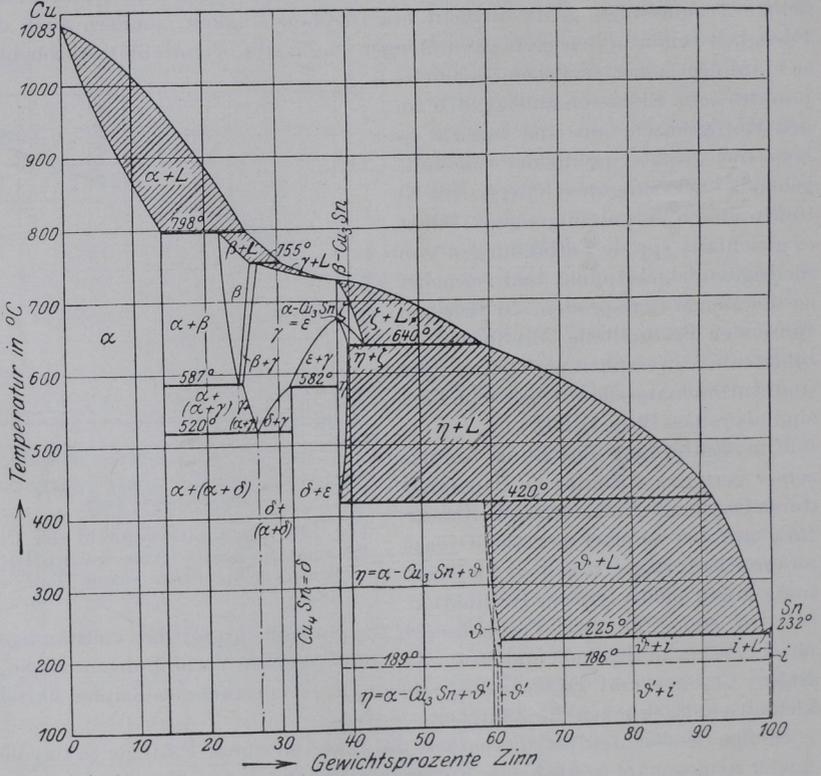


Fig. 122. Zustandsschaubild der Cu-Sn-Legierungen.
(Nach Bauer und Vollenbruck.)

Antimon bildet zwar das flüchtige Oxyd Sb_2O_3 , doch wird dies leicht zu dem nicht flüchtigen Sb_2O_5 weiteroxydiert, das außerdem mit anderen Metalloxyden Verbindungen eingeht, z. B. das bereits beim Ni erwähnte $6 Cu_2O \cdot 8 NiO \cdot 2 Sb_2O_5$; Sb_2O_3 und Cu_2O bilden außerdem mit fester Sb-Cu-Lösung ein ternäres Eutektikum. Zur weitgehenden Entfernung von Sb muß daher nach der Oxydation reduziert und nun nochmals oxydiert werden (unter Umständen mehrere Male zu wiederholen), d. h. es hat auf das Polen eine zweite Oxydations-

periode zu folgen. Vollständige Entfernung dieser sehr lästigen und schädlichen Verunreinigung gelingt nur durch Elektrolyse.

Arsen (Fig. 77, S. 173): Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand; eine chemische Verbindung: Cu_3As ; festes Cu vermag bis zu ca. 3% As gelöst zu enthalten. Aus den As-reicheren Legierungen verdampft As bis herab zu 300° , also noch in festem Zustande. Andere Verbindungen: Fe_2As , FeAs ; Ni_4As_5 , NiAs ; Co_5As_2 , Co_3As_2 , Co_2As , CoAs ; Sn_3As_2 , SnAs . Trotz der größeren Affinität von Ni, Co und Fe zu As (und Sb) werden infolge der überwiegenden Menge des Cu auch Cu-As- (und Cu-Sb-) Verbindungen im Bade gelöst sein.

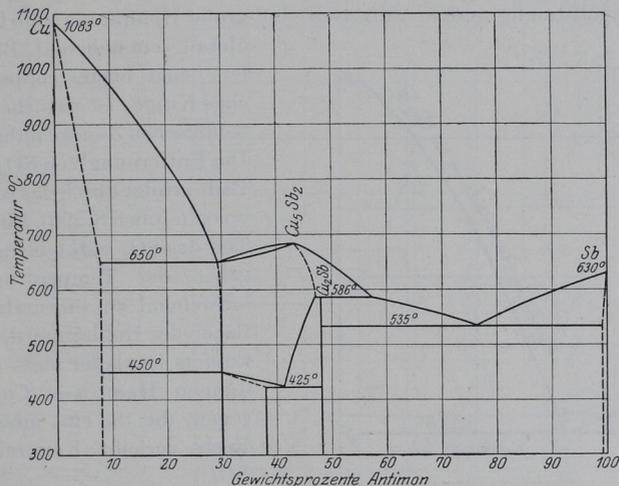


Fig. 123. Zustandsschaubild der Cu-Sb-Legierungen.
(Aus Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tab.)

Bei der Oxydation verhält sich As ähnlich wie Sb, ist jedoch als Element und als As_2O_3 flüchtiger und verdampft daher zum größten Teil beim Oxydieren. Arseniate werden durch Reduktionsmittel (z. B. Phosphor) und beim Zähpolen reduziert und können durch Zusätze wie Soda und gebrannten Kalk verschlackt und so (als Na- und Ca-Arseniat) entfernt werden. Infolge der wenigstens teilweisen Zerlegung der Cu-As-Verbindungen durch Metalle mit höherer Affinität zu As (z. B. Fe) kann die Desarsenizierung auch durch Zusatz solcher (z. B. von Gußeisen) unterstützt werden; ein solcher Zusatz hat dann nach Abzug der Schlacke vor der Oxydationsperiode zu erfolgen, um den Überschuß des zugesetzten Eisens und das gebildete Arseniat anschließend zu verschlacken.

Arsen hat die Eigenschaft, die Aufnahmefähigkeit des Kupfers für Polgase herabzumindern und dadurch „Überpolen“ (s. d.) zu verhindern. Geringe Gehalte vermehren die Zugfestigkeit, ohne die Geschmeidigkeit zu beeinflussen; bei Anwesenheit von Cu_2O kann der As-Gehalt bis 1,9% steigen, ohne Warm- oder Kaltbruch zu bewirken, während O_2 -freies Kupfer schon bei 0,4% As kaltbrüchig ist.

Schwefel (Fig. 74, S. 168): Infolge der großen Affinität des Cu zum S, welche die aller anderen genannten Metalle übertrifft, und infolge der überwiegenden Menge des Kupfers ist anzunehmen, daß der vorhandene Schwefel restlos (als Cu_2S) an dieses gebunden vorliegt. Cu löst bei 1102° bis zu 9% Cu_2S , bei höheren Temperaturen noch mehr, während sich beim Erstarren ein Eutektikum mit 3,8% Cu_2S ausscheidet. Schon 0,1% S macht Kupfer rotbrüchig.

Die Entfernung von S kann durch Oxydation ziemlich restlos erfolgen; nach Entfernung des Fe, Co und Ni beginnt die Reaktion zwischen Cu_2S und Cu_2O unter starker SO_2 -Entwicklung („Bratperiode“); das Gas entweicht jedoch, da geschmolzenes Cu großes Lösungsvermögen für SO_2 besitzt, erst beim Erstarren vollständig und so stürmisch, daß große Hohlräume und Blasen im

Metall entstehen [„Blaskupfer“, engl. blister copper]¹⁾; solches Kupfer ist natürlich für alle technischen Zwecke unbrauchbar. Die Entfernung von SO_2 aus dem Bade erfolgt durch das sog. Dichtpolen (s. oben S. 296). Ein geringer Teil des SO_2 wirkt beim Zurückgehen der Temperatur wieder schwefelnd auf Cu, und die Oberfläche der Hohlräume des Blaskupfers ist daher stets mit einer dünnen Haut von Cu_2S überzogen, die ihr eine messinggelbe Farbe verleiht (Kennzeichen für SO_2 !).

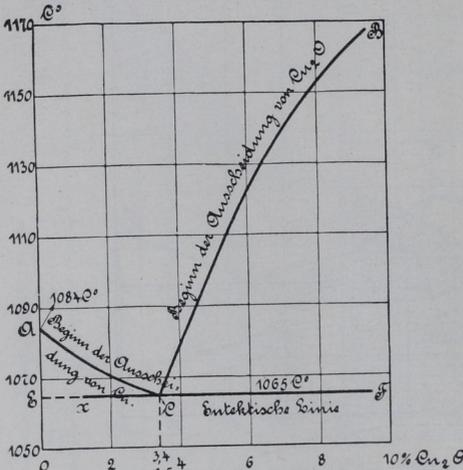


Fig. 124. Zustandsschaubild der Cu-O-Legierungen. (Nach Heyn und Bauer.)

(über 900°) erfolgen. Außerdem findet zweifellos eine vom Partialdruck der SO_2 in den Ofengasen abhängige Wiederaufnahme dieses Gases durch Cu statt, woraus sich die Vorschrift ergibt, das Bad während des Zählpolens und Schöpfens (zum Schutze vor Wiederoxydation) nicht mit (stets schwefelhaltigen) Koks, sondern mit Holzkohle zu bedecken; dem widerspricht allerdings die Tatsache, daß nach persönlichen Mitteilungen neuerdings in amerikanischen Hütten zu diesem Zwecke Koks, und zwar anscheinend ohne schädliche Wirkung, aufgegeben wird.

Über das Verhalten von Selen und Tellur liegen noch keine Untersuchungen vor; es ist anzunehmen, daß es dem des S ähnelt, doch sind beide Elemente bedeutend schwerer zu entfernen.

Sauerstoff (Fig. 124): Bei dem herrschenden Überschuß an Cu entsteht wohl nur die Verbindung Cu_2O , die bis ca. 7% im flüssigen Bade löslich ist und so als idealer Sauerstoffüberträger beschleunigend auf die Oxydation der

Bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln, z. B. Holzkohle, soll eine Rückschwefelung des Cu durch SO_2 auch bei höheren Temperaturen

1)	100 g Kupfer lösen bei 1330°	0,706 g SO_2
	„ 1220°	0,596 „ „
	„ 1120°	0,448 „ „