

VII. Metallische Stoffe und Gase.

A. Gas-Metallösungen.

356. Daß manche metallische Stoffe gewisse Gase lösen können, ist eine lang bekannte Tatsache. Sie verursacht dem Metallurgen vielerlei Schwierigkeiten (Gasblasen in erstarrten metallischen Stoffen, Spratzen, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften usw.). Planmäßige Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung von Metallen und Gasen haben erst vor kurzer Zeit eine gewisse Aufklärung über die hier obwaltenden Gesetze gebracht. Hier sind in erster Linie die Arbeiten von Sieverts und seinen Mitarbeitern (*L₅ 1 bis 5*) zu nennen.

Die Aufnahme von Gasen durch flüssige metallische Stoffe kann ein reiner Lösungsvorgang sein. Befindet sich ein flüssiges Metall in einem Raume, der mit einem in dem Metall löslichen Gas gefüllt ist, das bei der Temperatur t unter dem Druck p steht, so wird ein Gleichgewicht angestrebt. Das flüssige Metall nimmt eine bestimmte Menge c von dem Gas auf, die durch die Oberfläche in das Innere des Metalls hineinwandert (diffundiert). Das System besteht aus zwei Stoffen, Metall und Gas ($n=2$) und aus zwei Phasen (Flüssigkeit und Gas, $r=2$). Mithin ist es vom Freiheitsgrad 2, da ja (26 bis 28)

$$f = n + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Bei Metallen, die nur sehr geringen Dampfdruck haben, kann die Zusammensetzung der Gasphase als unveränderlich gelten, solange das Metall nur mit einem einzigen Gase in Berührung steht. Als Veränderliche treten somit nur die Konzentration c des Gases im Metall, die Temperatur t und der Gasdruck p auf. Wählt man zwei von diesen Größen, so ist die dritte bestimmt. Wählt man also z. B. t und p , so gibt es nur eine Konzentration c des Gases im Metall, die dem Gleichgewichtszustand bei der gewählten Temperatur und dem gewählten Druck entspricht. Man nennt sie die Sättigungskonzentration für Temperatur t und Druck p . Ändert sich t oder p , oder ändern sich beide gleichzeitig, so ändert sich auch die Menge c des Gases, die das Metall gelöst enthalten kann. Dieses gibt sonach eine bestimmte Menge Gas ab, oder nimmt eine bestimmte Menge Gas auf, bis die der neuen Temperatur und dem neuen Druck entsprechende Sättigungskonzentration erreicht ist. Die Änderung geschieht durch Diffusion und vollzieht sich innerhalb einer bestimmten Zeit.

Ganz ähnlich liegen auch die Verhältnisse bei der Lösung von Gasen in festen metallischen Stoffen, solange sie einphasig sind (reine Metalle oder einheitliche Mischkristalle).

In Abb. 430 ist die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Temperatur bei unverändertem Gasdruck $p=1$ at nach Sieverts für verschiedene Metalle gegeben. Als Abszissen sind die Temperaturen t eingezeichnet, als Ordinaten die

Gasmengen in Milligramm, die in n g des Metalls gelöst sind, und zwar beträgt n für die Löslichkeit des Wasserstoffs in den angegebenen Metallen 100, für die Löslichkeit des Sauerstoffs 1 und für die der schwefligen Säure 0,5 g. Die Konzentrationen c in Gewichtsprozenten sind aus diesen Zahlen leicht zu berechnen.

Die Abbildung lehrt, daß in der Mehrzahl der Fälle die Löslichkeit der Gase im flüssigen Metall mit der Temperatur wächst. Eine Ausnahme bildet das System Silber und Sauerstoff, da das Lösungsver-

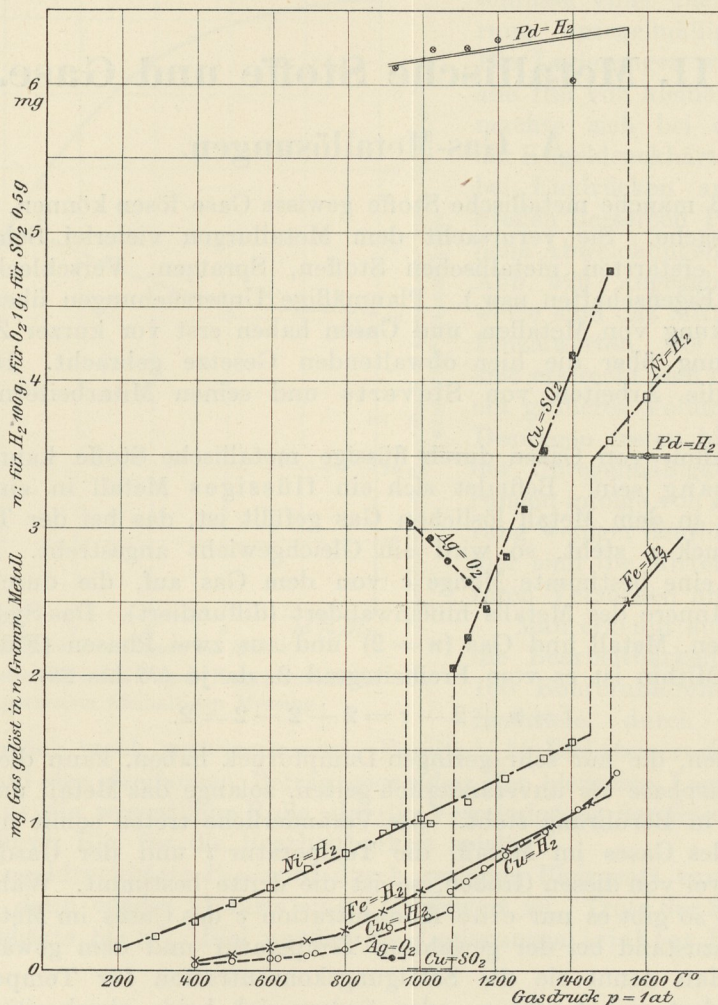


Abb. 430. Löslichkeit von Gasen in festen und flüssigen Metallen bei verschiedenen Temperaturen. (Nach Sieverts.)

mögen des flüssigen Silbers gegen Sauerstoff mit steigender Temperatur abnimmt.

Bei wässrigen Lösungen ist der letztere Fall, nämlich die Abnahme des Lösungsvermögens gegenüber Gasen mit steigender Temperatur, die Regel. Es besteht sonach bezüglich der Gaslöslichkeit zwischen den flüssigen und den wässrigen Lösungen in der Mehrzahl der Fälle ein Unterschied.

Die Löslichkeit des Gases im flüssigen Metall ist in der Regel größer als im festen Metall. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet

das Palladium, dessen Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff im festen Zustand größer ist als im flüssigen.

Die Folge der geringeren Löslichkeit der Gase im festen Metall ist, daß ein mit Gas gesättigtes flüssiges Metall bei der Erstarrung plötzlich so viel Gas abgibt, als dem Unterschied zwischen dem Sättigungsvermögen des flüssigen und dem des festen Metalls entspricht. Von den hierbei abgegebenen Gasmengen kann man sich aus folgender Übersicht eine Vorstellung machen.

1 kg des im flüssigen Zustand mit dem betreffenden Gas gesättigten Metalls gibt bei der Erstarrung ab:

Kupfer	14 ccm Wasserstoff ¹⁾
Kupfer	1430 „ schweflige Säure ¹⁾
Eisen	130 „ Wasserstoff ¹⁾
Nickel	206 „ Wasserstoff ¹⁾
Silber	2080 „ Sauerstoff. ¹⁾

Die plötzliche Gasabgabe während des Erstarrens des Metalls kann so gewaltsam vor sich gehen, daß sie die teilweise erstarrte Oberfläche durchbricht, und Teilchen des noch flüssigen Metallrestes herausgeschleudert werden. Man nennt diese Erscheinung das Spratzen. Sie tritt besonders auffällig beim Erstarren des sauerstoffhaltigen Silbers und des mit schwefliger Säure gesättigten Kupfers ein.

357. Nach Sieverts' Untersuchungen ergibt sich über die Löslichkeit der Gase verschiedenen Metallen gegenüber vorläufig folgendes: Stickstoff und Wasserstoff sind unlöslich in den festen und flüssigen Metallen Kadmium, Thallium, Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon, Aluminium, Silber, Gold. Stickstoff ist unlöslich in Kupfer, Nickel und Palladium, mit Aluminium bildet er oberhalb 800 C° Nitrid. Kohlendioxyd und Kohlenoxyd sind unlöslich in Kupfer. Kohlenoxyd reagiert bei hohen Temperaturen (über 1000 C°) mit Nickel und Eisen. Ob hierbei einfache Lösungen oder teilweise auch Verbindungen gebildet werden, steht noch nicht fest.

Erhitzt man pulveriges, aus Oxyden reduziertes Eisen in Stickstoff, so nimmt es bei 900 C° plötzlich von dem Gase auf. Die gelöste Menge ist von Temperatur t und Gasdruck p abhängig. Bei der Abkühlung wird das Gas ungefähr bei derselben Temperatur wieder abgegeben, bei der es vorher aufgenommen wurde. Es scheint also, als ob hier ein reiner Lösungsvorgang vorliegt, und daß die bei Temperaturen oberhalb 900 C° beständige γ -Form des Eisens Stickstoff zu lösen vermag. Bei Eisendraht und Elektrolyteisen wurde die gleiche Erscheinung nicht beobachtet. Beide Eisensorten nahmen oberhalb 900 C° langsam Stickstoff auf, ohne ihn beim Erhitzen in der Gasleere wieder abzugeben. Hier scheint sonach Nitridbildung (Verbindung zwischen Eisen und Stickstoff) vorzuliegen.

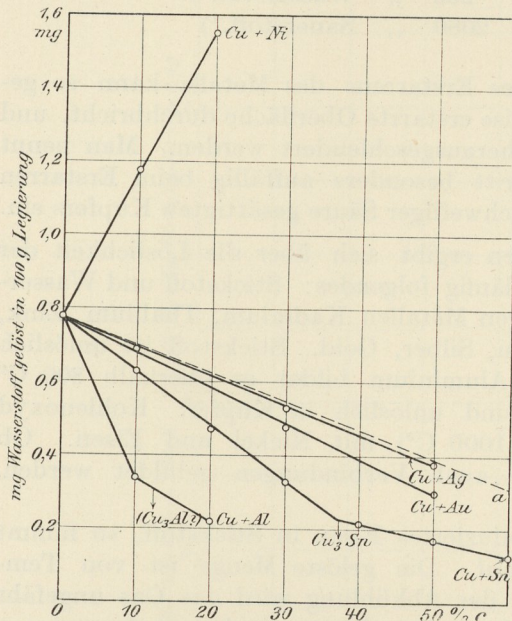
Da die Auflösung eines Gases in einem Metall (fest oder flüssig) nur dadurch möglich ist, daß das Gas an der Berührungsfläche zwischen Gas und Metall in letzteres eintritt und in ihm so lange weiter wandert, bis der Gehalt an Gas an allen Stellen der Metallmasse gleich geworden, also Lösungsgleichgewicht eingetreten ist, so folgt, daß ein in einem metallischen Stoff lösliches Gas durch diesen Stoff durchwandern (diffundieren) kann.

Bereits St. Claire Deville und Troost (L_5 6, 1863 bis 1864) und Graham (1866) haben nachgewiesen, daß Wasserstoff durch erhitztes Eisen, Palladium und Platin hindurchdringt. Die Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff oberhalb 77 C° ist von Troost ermittelt worden (L_5 7).

¹⁾ Bezogen auf 0 C° und 760 mm Barometerstand.

In allen Fällen hat sich bisher bestätigt, daß Löslichkeit und Diffusion parallel gehen. Vorläufig scheint dies nach Sieverts nur für Platin und Wasserstoff nicht feststellbar. Platin läßt nach Richardson, Nicol und Parnell (L_5 8) den Wasserstoff bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen diffundieren. Sieverts konnte aber kein merkliches Lösungsvermögen des Platins gegen Wasserstoff bei diesen niedrigen Wärmegraden ermitteln. Dieser Widerspruch ist noch aufzuklären.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in Metallen nimmt mit steigender Temperatur zu. Von dieser Geschwindigkeit hängt die Schnelligkeit ab, mit der sich das Lösungsgleichgewicht zwischen Gas und Metall einstellt. Bei hohen Temperaturen geschieht dies rascher als bei niederen. Bei hohen Temperaturen dringt z. B. Wasserstoff in Palladium und Nickel so schnell ein, wie in einen gasleeren Raum. Das Gleichgewicht wird fast augenblicklich erreicht (Sieverts).



--- a Vergleichslinie berechnet unter der Voraussetzung, daß der Zusatz des zweiten Metalls zum Kupfer dessen Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff nicht beeinflusst.

— Durch den Versuch ermitteltes Lösungsvermögen.

Temperatur 1225 C°; Gasdruck 1 at.

Abb. 431. Löslichkeit des Wasserstoffs in flüssigen Kupferlegierungen.

(Nach Sieverts und Krumbhaar.)

358. Tritt zu einem Metall ein anderer Stoff unter Bildung einer Legierung hinzu, so wird sein Lösungsvermögen gegenüber Gasen verändert. Abb. 431 (nach Sieverts und Krumbhaar) zeigt z. B. die Veränderung des Lösungsvermögens des Kupfers gegen Wasserstoff durch Hinzutritt eines der Stoffe Aluminium, Zinn, Gold, Silber, Nickel. Der Gehalt c der Kupferlegierung an diesem zweiten Metall in Prozenten ist als Abszisse angegeben. Als Ordinaten sind diejenigen Mengen Wasserstoff in Milligramm verzeichnet, die von 100 g der Legierung bei 1225 C° und einem Gasdruck des Wasserstoffs von $p=1$ at bis zur Sättigung aufgelöst werden.

Die gestrichelte Linie a gibt das berechnete Lösungsvermögen der Legierung unter der Voraussetzung, daß nur das in ihr enthaltene Kupfer Lösungsvermögen gegenüber Wasserstoff zeigt, und dieses Lösungsvermögen durch die Gegenwart des zweiten Stoffes nicht beeinflusst wird. Lösen sonach 100 g Kupfer bei $t=1225$ C° und $p=1$ at 0,781 mg Wasserstoff auf, so würden sich die

Ordinaten der Punkte der Linie a berechnen nach der Formel

$$\frac{(100 - c) 0,781}{100}$$

Die stark ausgezogenen Linien geben das durch den Versuch ermittelte Wasserstofflösungsvermögen der verschiedenen Legierungen an. Nur die Linie der Legierungen Kupfer-Silber fällt nahezu mit Linie a zusammen, so daß also für diese Legierungen die oben gemachte Voraussetzung nahezu zutrifft. In allen anderen Fällen treten starke Abweichungen von dieser Voraussetzung auf. Liegen die ausgezogenen Linien unterhalb der gestrichelten Linie a , so wird das Lösungsvermögen des Kupfers durch den Zutritt des zweiten Metalls vermindert. Dies gilt für die Legierungen des Kupfers mit Gold und insbesondere für die mit Zinn

und Aluminium. Liegen die Linien oberhalb *a*, wie z. B. bei den Legierungen des Kupfers mit Nickel, so wird das Lösungsvermögen des Kupfers durch den Zusatz des zweiten Metalls erhöht.

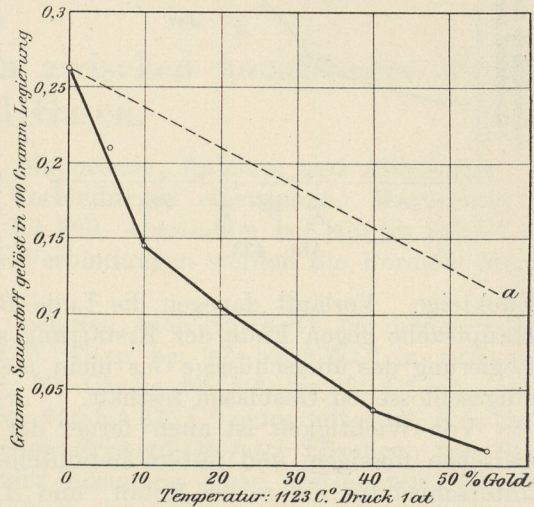
Die Schaulinien für die Löslichkeit in Abb. 431 sind angenähert Gerade. Bei den Legierungen des Kupfers mit Zinn ist dagegen die Schaulinie aus zwei Geraden gebildet, deren Schnittpunkt der Abszisse 38,5% Zinn, also der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Das Bestehen dieser Verbindung nach der Erstarrung ist durch den Verlauf des *c,t*-Bildes der Kupfer-Zinn-Legierungen bewiesen (II B). Auch bei den Legierungen zwischen Kupfer und Aluminium scheint bei einem der Verbindung Cu_3Al (?) entsprechenden Gehalt an Aluminium ein Knick in der Schaulinie der Gaslöslichkeit zu liegen.

Von den untersuchten Legierungen bilden die des Kupfers mit Nickel einheitliche Mischkristalle nach der Erstarrungsart $Aa1\alpha$, die des Kupfers mit dem Gold ebenfalls einheitliche Mischkristalle von der Art $Aa1\gamma$ (34 bis 89). Die Legierungen Kupfer und Zinn sowie Kupfer und Aluminium ergeben bei der Erstarrung verwickeltere Verhältnisse, wie sie in II B dargelegt werden.

In Abb. 432 ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber-Gold-Legierungen angegeben (nach Krumbhaar). Als Abszissen sind die Gehalte der Legierungen an Gold in Gewichtsprozenten, als Ordinaten die von 100 g der Legierung gelöste Menge Sauerstoff in Gramm verzeichnet. Die Linie *a* gibt wieder die berechnete Löslichkeit unter der Voraussetzung, daß nur das Silber Sauerstoff zu lösen imstande ist, und daß sein Lösungsvermögen durch den Zutritt des Goldes nicht verändert wird. Wie die durch den Versuch ermittelte ausgezogene Linie zeigt, trifft diese Voraussetzung nicht zu. Das Lösungsvermögen wird durch den Goldzusatz stark herabgedrückt. Die Legierungen von Silber mit Gold geben einheitliche Mischkristalle nach $Aa1\alpha$.

Wahrscheinlich werden die das Lösungsvermögen von Legierungen Gasen gegenüber darstellenden Kurven (ähnlich denen in Abb. 431 und 432) in Zukunft herangezogen werden, um Aufschlüsse über die Frage zu erlangen, ob in den flüssigen Metallegierungen bereits gewisse Gruppierung der Moleküle vorliegt, ob z. B. die in den erstarrten Kupfer-Zinn-Legierungen nachgewiesene Verbindung Cu_3Sn bereits in der flüssigen Legierung vorgebildet ist, etwa so, daß sowohl Moleküle von Kupfer, wie auch von Zinn neben nicht zerspaltenen Molekülen Cu_3Sn in der flüssigen Legierung in bestimmten Gleichgewichtsverhältnissen auftreten (Inneres Gleichgewicht 286). Die Schaulinie für die Gaslöslichkeit in Kupfer-Zinn-Legierungen in Abb. 431 deutet darauf hin (vgl. Abegg, *L*, 9).

Von besonderer technischer Wichtigkeit würde nun die Frage sein: wie beeinflussen Legierungszusätze zu Metallen den Unterschied zwischen dem Gaslösungsvermögen der erstarrten und flüssigen Legierung, und wie ändert sich dieses Lösungsvermögen innerhalb des Erstarrungsbereiches der Legierung? Hierüber liegen leider keine unmittelbaren Beobachtungen vor.



----- a) Vergleichslinie berechnet unter der Voraussetzung, daß der Goldzusatz keine Änderung des Lösungsvermögens des Silbers bewirkt.

— Durch den Versuch ermitteltes Lösungsvermögen.

Abb. 432. Löslichkeit von Sauerstoff in Silber-Gold-Legierungen.

(Nach Krumbhaar.)

Die Linie AB der Abb. 433 stelle das Gaslösungsvermögen der erstarrten Legierung, die Linie CD das der flüssigen Legierung dar. Da der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand bei den Legierungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle innerhalb eines größeren oder kleineren Temperaturbereiches Δt vor sich geht, so wird das Gaslösungsvermögen innerhalb dieses Erstarrungsbereiches nach irgendeiner Linie BC geändert werden. Die gesamte Verminderung der Gaslöslichkeit innerhalb des Bereiches Δt sei $\Delta m''$. Die Linie BC kann verschiedene Gestalt annehmen; sie kann z. B. nach 1, 2 oder 3 verlaufen.

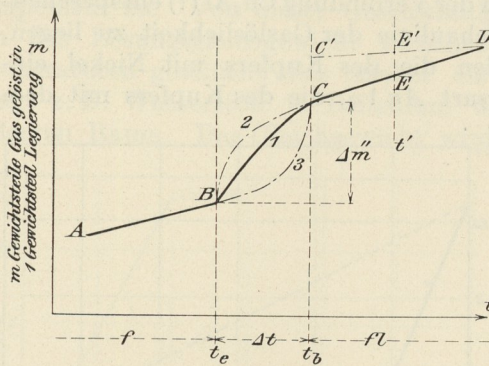


Abb. 433.

Je nach dem Verlauf ist die technologische Wirkung verschieden. Beim Verlauf nach 3 wird die Hauptmenge des Gases gleich zu Beginn der Erstarrung frei. Ist zu dieser Zeit die teilweise feste, teilweise flüssige Legierung noch genügend flüssig, so ist es möglich, daß ein großer Teil des freigewordenen Gases entweicht, und die zurückbleibende Legierung beim Festwerden nur wenig Gas in Form von Gasblasen eingeschlossen hält, die in der dicker werdenden Masse nicht mehr aufsteigen und entweichen konnten, etwa wie die Gasblasen in einem gehenden

Backteige. Verläuft dagegen die Linie BC nach 2, so findet die Gasabgabe zur Hauptsache gegen Ende der Erstarrung statt, wo damit zu rechnen ist, daß die Legierung das überschüssige Gas nicht mehr abstoßen kann, sondern in Form von eingeschlossenen Gasblasen festhält.

Von Wichtigkeit ist auch ferner der Unterschied Δm des Lösungsvermögens zwischen flüssigem und festem metallischen Stoff. Ist z. B. $\Delta m'$ der Löslichkeitsunterschied für ein reines Metall, und $\Delta m''$ der Unterschied nach Zusatz eines zweiten Legierungsbestandteiles zu diesem Metall, so wird es darauf ankommen, ob $\Delta m''$ größer oder kleiner als $\Delta m'$ ist. Im ersteren Falle wird in der Legierung der Abfall des Lösungsvermögens größer als bei dem reinen Metall, und die Gefahr der Bildung von Gasblasen ist unter sonst gleichen Umständen bei der Legierung größer als beim Metall. Das Entgegengesetzte kann eintreten, wenn der Abfall des Löslichkeitsvermögens $\Delta m'$ durch den Legierungszusatz heruntergedrückt wird, sei es, daß die Löslichkeit des Gases in der flüssigen Legierung in der Nähe des Beginns der Erstarrung vermindert, sei es, daß das Lösungsvermögen des festen Metalls gegenüber dem Gase am Ende der Erstarrung (zu Beginn des Schmelzens) erhöht wird.

Noch günstiger läge der Fall, wenn durch den Legierungszusatz das Lösungsvermögen der festen Legierung gegenüber dem Gas größer als dasjenige der flüssigen Legierung, $\Delta m''$ also negativ würde. Dann könnte beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand überhaupt keine Gasabgabe und somit auch keine Bildung von Gasblasen eintreten. Es wäre z. B. möglich, daß der Zusatz geringer Mengen Silizium zum Stahlguß eine solche Rolle spielt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß er die Bildung von Gasblasen im Guß verhindert, den Stahl „beruhigt“. Es gibt jedoch noch andere Erklärungsmöglichkeiten, und es müßte durch planmäßige Versuche festgestellt werden, welcher der Vorzug zukommt.

359. Sieverts fand, daß die vom Metall gelöste Gasmenge bei unveränderter Temperatur sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Gasdruck p proportional ist. Es ist also

$$m = \sqrt{p} \cdot \text{Konst.}$$

Sieverts hat die Gültigkeit dieser Beziehung für folgende Systeme nachgewiesen:

Wasserstoff und Palladium fest¹⁾ (oberhalb 140 C°), Nickel fest und flüssig,

Kupfer flüssig, Kupferlegierungen flüssig;

Sauerstoff und Silber flüssig, Gold-Silber-Legierungen flüssig;

Stickstoff und γ -Eisen fest;

schweflige Säure und Kupfer flüssig.

Die gefundene Beziehung ist besonders auffällig, weil bei Lösungen von Gasen in flüssigen wässrigen und organischen Lösungsmitteln die gelöste Gasmenge dem Druck p , nicht der Quadratwurzel \sqrt{p} , proportional ist (Henrys Gesetz, L_5 11). Die flüssigen und festen metallischen Stoffe nehmen also in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein.

B. Chemische Verbindungen zwischen metallischen Stoffen und Gasen.

360. Manche Metalle, wie z. B. Magnesium, Kalzium und Aluminium, vermögen mit dem Stickstoff chemische Verbindungen einzugehen. Magnesium und Kalzium beginnen Stickstoff bei 700 bis 800, Aluminium bei 800 bis 825 C° aufzunehmen (Shukoff, L_5 12, 13). Den Verbindungen werden die Formeln Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , AlN zugeschrieben.

Auch Mangan, Chrom und Titan nehmen nach Shukoff bei höheren Temperaturen Stickstoff auf. So ergab z. B. Titan bei 900 bis 925 C° im Stickstoffstrom erhitzt ein Erzeugnis mit 21% N, Chrom bei 800 bis 820 C° ein solches mit 8% N, und schließlich Mangan bei 850 bis 875 C° eines mit 12% N. Es ist noch eine offene Frage, ob die erhaltenen Erzeugnisse feste Lösungen von Stickstoff in den betreffenden Metallen oder Lösungen einer bestimmten Stickstoffverbindung im Überschuß der Metalle sind.

Bemerkenswert ist, daß das erhaltene Stickstoff-Mangan fast ebenso starken Magnetismus zeigt wie Eisen, und daß auch die Enderzeugnisse der Behandlung des Chroms und Titans mit Stickstoff magnetisch waren (Wedekind und Veit, L_5 14; Shukoff).

Durch Erhitzen von Eisen in Ammoniakgas erhält man ein hochstickstoffhaltiges Erzeugnis. Die günstigste Temperatur zu seiner Bildung ist 450 bis 475 C° (White und Kirschbraun, L_5 15). Das erhaltene Erzeugnis, das bis zu 10% N enthielt, änderte beim Behandeln mit Säuren, von denen es angegriffen wurde, seine prozentische Zusammensetzung nicht, so daß also kein mechanisches Gemenge vorliegen kann. Nach Stahlschmidt (L_5 16) erhält man durch mäßiges Erhitzen von $FeCl_2$ im Ammoniakstrom ebenfalls ein Eisen mit 11% N, das sehr hart sein soll (L_5 16 bis 19).

In fast allen technischen Eisensorten findet sich Stickstoff (L_5 20 bis 23), wobei offen bleiben muß, ob er nur gelöst ist als N oder mit dem Eisen und seinen Bestandteilen irgendwelche chemische Verbindungen eingeht.

361. Der Sauerstoff der Luft bildet mit vielen Metallen chemische Verbindungen, die teils im flüssigen Metall löslich, teils unlöslich sind. So nimmt z. B. das flüssige Kupfer aus der Luft begierig Sauerstoff unter Bildung von Cu_2O auf, das in dem flüssigen Kupfer aufgelöst wird. Bei der Erstarrung der Lösung trennt sich das Kupferoxydul vollständig vom Kupfer. Die Erstarrung geschieht nach $Aa\ 2\gamma'$ (Heyn, L_2 4; vgl. 173, 284 und II B).

¹⁾ Unterhalb 140 C° abweichend, s. Hoitsema und Roozeboom, L_5 10.