

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.

Ein anderer Fall liegt beim Zinn vor. Auch dieses vermag sich mit Sauerstoff zu verbinden unter Bildung von SnO_2 (Zinnoxid, Zinnsäure). Dieses ist aber im flüssigen Metall nicht löslich (Heyn und Bauer, *L*₅, 24).

Von besonders unangenehmen Folgen ist die Sauerstoffaufnahme durch die Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronzen) begleitet. Sobald zu diesen Legierungen im flüssigen Zustand Sauerstoff treten kann, wird er lebhaft unter Bildung von festem SnO_2 aufgenommen, das mit dem flüssigen Rest der Legierung keine Lösung eingeht. Die Zinnsäure bleibt fest; sie bildet dünne Häutchen, die Teile der flüssigen Legierung umhüllen und sie dickflüssig machen (Heyn und Bauer, *L*₅, 24). S. auch 257 und 381.

Auch vom Eisen weiß man, daß es aus der Luft Sauerstoff unter Bildung oxydischer Verbindungen in sich aufnehmen kann. Man weiß auch, daß gewisse dieser Verbindungen die Schmiedbarkeit des Eisens bei Rotglut wesentlich beeinträchtigen, sogenannten „Rotbruch“ erzeugen. Man nimmt in der Regel an, daß der Sauerstoff im Eisen als Eisenoxydul FeO vorhanden ist. Diese Annahme ist nicht selbstverständlich; es könnten ebensogut Zwischenstufen zwischen FeO und Fe_2O_3 oder zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 sein. Das hängt ganz von der Zersetzungsspannung der betreffenden Verbindung bei der Temperatur des flüssigen Eisens ab. Im Schweiß Eisen findet man immer Schlackeneinschlüsse; sie bestehen in der Regel aus zwei Gefügebestandteilen, wie Tafelabb. 72, Taf. XIV, in 350facher Vergrößerung zeigt. Auch im Flußeisen finden sich oxydische Einschlüsse verschiedener Art, wie später erörtert werden soll. Es ist noch nicht sicher, ob die gebildeten oxydischen Verbindungen des Eisens im flüssigen Eisen löslich sind und mit diesem eine einheitliche Lösung bilden, oder ob sie in Form äußerst fein verteilter Tröpfchen mit dem flüssigen Eisen eine Emulsion bilden, ähnlich wie man sie erhält, wenn man Öl in Wasser aufschüttelt. Es gibt mancherlei Erscheinungen, die für die letztere Auffassung sprechen. Zwingende Beweise lassen sich aber vor der Hand nicht beibringen.

Es ist von äußerster technischer Bedeutung, über die Art der Sauerstoffbindung im Eisen Aufschluß zu haben. Trotzdem ist die Forschung nach dieser Richtung hin noch nicht weit gekommen. Ich möchte der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen auf die Möglichkeiten hinweisen, mit denen die spätere Forschung zu rechnen haben wird.

Wenn tatsächlich die oxydischen Verbindungen im Eisen ganz oder teilweise in Form von Emulsion im flüssigen Eisen vorhanden sind, so würden auch die Gesetze über die Entmischung von Emulsionen zur Anwendung kommen. Es gibt Emulsionen, die sich sehr lange halten, andere wieder, die schnell wieder in zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten zerfallen. Gewisse Zusätze beschleunigen die Entmischung der Emulsion, andere machen die Emulsion haltbarer. So wird z. B. eine Emulsion von Öl in Wasser durch geringe Zusätze von Seifen dauerhafter.

Zwischen den im Eisen in Emulsion befindlichen oxydischen Tröpfchen und den Stoffen in der Eisenlegierung könnten Reaktionen eintreten, z. B. Austausch des Eisens gegen Mangan, Übergang anderer Stoffe aus der Legierung in die oxydischen Tröpfchen (z. B. SiO_2 , P_2O_5 , S usw.). Durch diese Vorgänge könnte die Beständigkeit der Emulsion erhöht oder vermindert werden. Im letzteren Falle könnten sich die Tröpfchen zu größeren Tropfen sammeln und schließlich an die Oberfläche des Eisenbades steigen. Dadurch wäre die Möglichkeit gegeben, die Oxyde wieder auszuscheiden. Über alle diese Fragen kann nur planmäßiges Studium in der Zukunft Aufklärung schaffen.