

Über das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen¹⁾.

Von

W. Spring.

(Mit 4 Textfiguren.)

Einleitung.

Schon vor längerer Zeit habe ich zu prüfen unternommen, ob sich nicht gewisse für den Flüssigkeits- oder Gaszustand der Materie charakteristische Eigenschaften auch im festen Zustand mehr oder weniger wiederfinden lassen. Meine ersten Untersuchungen fallen ins Jahr 1878²⁾. Sie haben gezeigt, dass die Kohäsion zwischen den Bruchstücken eines und desselben festen Körpers ebenso vorhanden ist wie zwischen den Tropfen einer Flüssigkeit, sobald sie sich berühren. Denn die Teilchen eines festen Körpers verwachsen miteinander zu einem Stück, ähnlich wie die Tropfen einer Flüssigkeit zu einem einzigen bei gegenseitiger Berührung zusammenfliessen. Frühere Untersuchungen³⁾ haben gelehrt, dass die Eigenschaft sich unter Druck zu verbinden nicht für alle Körper gleich ist. Bei Gleichheit des Druckes ist sie um so mehr vorhanden, je leichter der Stoff durch die Einwirkung mechanischer Kräfte zusammendrückbar, das heisst, je geringer seine innere Reibung ist. Die einfache Berührung zweier fester Teilchen genügt nicht immer, um ihre Verbindung zu bewerkstelligen; aber das Ergebnis ist besser, wenn die Wirkung des Druckes von einer Art Kneten begleitet ist, herrührend von dem ungenügenden inneren Widerstande der festen Stoffteilchen.

¹⁾ Nach dem französischen Manuskript übersetzt von M. Le Blanc.

²⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique (2) 45, 746. 1878.

³⁾ Siehe vor allem: Bulletins de l'Académie de Belgique (2) 49, 323. 1880; 5, 229 u. 492. 1883; 6, 507. 1883; (3) 10, 204. 1885. — Ber. d. d. chem. Ges. 15, 595. — Bulletins de la Société chim. de Paris 46, 299. 1886. — Ann. de la Société géol. de Belgique 15, p. CLVI. 1888.

Diese Thatsache scheint mir nicht nur wichtig, weil sie etwas dem festen und dem flüssigen Zustande Gemeinsames darstellt, sondern auch, weil sie auf den Mechanismus des Schweißens in der Kälte Licht wirft.

Ich werde auf diesen Punkt in einem späteren Artikel näher eingehen; hier will ich jedoch bemerken, dass, wenn man ein Stück Metall durch „Treiben“ oder Kneten aus der Form bringt, man notwendigerweise die ursprüngliche gegenseitige Anordnung der Molekeln ändert: man schiebt zwischen die früher zusammenhängenden Teile andere Teile, welche nicht unmittelbar miteinander verbunden waren. Die dauernde Formänderung erscheint also als das Resultat einer Folge von molekularen Verschiebungen während eines so kurzen Augenblicks, dass die Kohäsion ausser Kraft zu treten nicht Zeit hat. Wenn man die in die alte Lage zurückgebrachten Molekeln knetet, so kann man annehmen, dass, während man einen Teil durch einen anderen ersetzt, die Kohäsion für einen Augenblick aufhört und wieder in Thätigkeit tritt zwischen den Teilen, die ursprünglich Körper gebildet haben, und der heranfließenden Materie.

Dieses Wiederauftreten der Kohäsion ist nicht an die Bedingung geknüpft, dass es sich um Teilchen von gleicher chemischer Natur handelt. Ich habe durch Kneten verschiedener Metalle unter Druck und in der Kälte mannigfache Legierungen erhalten: Bronze, Messing, und leichter noch sogenannte leicht schmelzbare Legierungen. Ferner habe ich Gemische von Metallen und Metalloiden dem Druck unterworfen und habe die Umwandlung eines Gemisches in eine chemische Verbindung feststellen können. Die mechanische Energie hatte demnach die Affinität erweckt und diese erschien als Fortsetzung der Kohäsion.

Es giebt also zwischen dem flüssigen und festen Zustand der Materie keinen absoluten Unterschied, wie eine erste Prüfung es glauben macht. Die Untersuchungen über die kritische Temperatur haben eine Kontinuität zwischen den Flüssigkeiten und Gasen erkennen lassen; ähnlich zeigen die erwähnten Thatsachen, dass der feste Zustand oft nur eine Ausdehnung des flüssigen Zustandes ist: die letzten Spuren davon verschwinden nur, wenn eine besondere molekulare Anordnung, die unterhalb einer bestimmten Temperatur stabil ist, zustande kommt.

Diese Art die Materie zu betrachten, fordert experimentelle Prüfung. Ich habe sie nach mehrjähriger Unterbrechung wieder aufnehmen können und erlaube mir, die neuerdings erhaltenen Thatsachen mitzuteilen. Sie beweisen, dass Teile eines und desselben sowie verschiedener Metalle sich sogar ohne jeden Druck vereinigen und zwar bei einer Temperatur, die beträchtlich unter der Schmelztemperatur liegt; ja,

manche verflüchtigen sich unter diesen Bedingungen: mit einem Wort, sie verhalten sich, als ob sie durch die Wärme verflüssigt worden wären.

Ich halte es für nützlich, die theoretischen Erwägungen, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen gebildet haben, dem experimentellen Bericht vorzuschicken. Man wird alsdann leicht sehen, wie sie sich an die Frage nach der Kontinuität der Eigenschaften in den drei Zuständen der Materie anschliessen.

Theorie.

In der kinetischen Theorie ist der gasförmige Zustand durch die relative Unabhängigkeit der Molekeln charakterisiert. Sie bewegen sich in gerader Linie, bis irgend ein Hindernis sie nötigt, ihre Bahn zu verlassen. Ihre Geschwindigkeit ist direkt proportional der Temperatur des Gases. Diese Geschwindigkeit kann nun nicht für alle Molekeln gleich sein: die einzelnen werden sich je nach den empfangenen oder ausgeteilten Stößen mehr oder weniger schnell bewegen; ihre lebendige Kraft entspricht also einer mehr oder weniger hohen Temperatur. Man kann kurz sagen, dass sich in einem gegebenen Gase in jedem Augenblick wärmere und kältere Molekeln befinden, während das Thermometer uns nur den mittleren Wert der herrschenden Temperatur anzeigt.

Diese Auffassung hat eine grosse Stütze im Studium der chemischen Dissociationserscheinungen gefunden. Sie hat das Widersprechende der umkehrbaren Reaktion verschwinden lassen. Es ist überflüssig auf diesen Punkt näher einzugehen; ebenso ist es zwecklos darzuthun, wie sich diese Idee auch auf den flüssigen Zustand anwenden lässt; aber ich möchte bemerken, dass, wenn die drei Zustände der Materie bis zu einem gewissen Grad kontinuierliche Eigenschaften zeigen, man dazu geführt wird, diese Hypothese auch auf den festen Zustand anzuwenden und sich zu fragen, zu welchen Folgerungen man dabei gelangt.

Nehmen wir an, dass in einer festen Masse die Molekeln verschiedenen schnell schwingen können infolge Mangels an Orientierung, der wegen des festen Zustandes oder aus irgend einem anderen Grunde vorhanden ist, so begreifen wir ohne Mühe, dass es für jeden festen schmelzbaren Körper eine Temperatur geben muss, oberhalb deren die Schnelligkeit der am raschesten schwingenden Molekeln für einen Augenblick der Schmelztemperatur oder einer höheren entspricht. Diese Molekeln werden also die charakteristischen Eigenschaften des Flüssigkeitszustandes besitzen.

Hiernach würde ein fester schmelzbarer Körper von einer gewissen Temperatur an, die von der Art des Körpers abhängt, in sich den Flüssigkeitszustand haben. Die Weichheit eines Körpers oder sein Erweichungsgrad würde bei einer gegebenen Temperatur ein Ausdruck für das Verhältnis flüssiger Molekeln zu der Anzahl der festen Molekeln sein.

Wir wollen noch darauf hinweisen, dass die Schwingungsgeschwindigkeit notwendigerweise dort am grössten sein wird, wo die Molekeln ein weiteres Feld für ihre Bewegung finden, d. h. an der Oberfläche des Körpers. Diese wird also durch grössere Weichheit gekennzeichnet sein.

Diese Schlüsse sind einer experimentellen Bestätigung zugänglich. Bringt man zwei feste Körper von gleicher oder verschiedener Natur miteinander in Berührung, so müssen sie sich oberhalb der Temperatur vereinigen, welche an der Berührungsfläche molekulare, dem geschmolzenen Zustande entsprechende Bewegungen zulässt. Mit der Zeit wird der Zusammenhang inniger werden, denn die einmal geschmolzenen Molekeln tragen dauernd zur Bindung bei, da sie sich nur durch Verflüchtigung trennen können, so dass die Wirkung als ein Produkt von Temperatur und Zeit betrachtet werden kann, falls nicht mechanischer Druck oder Kneten mit ins Spiel kommt.

Für die Metalle, deren Verflüchtigungspunkt nicht zu hoch ist, ist aus denselben Gründen unterhalb des Schmelzpunktes Sublimation zu erwarten. Es würden sich so die Eigenschaften von Flüssigkeiten bei den festen Körpern nicht nur in der leichten Ausübung der Kohäsion, sondern auch in der thatsächlich an der Oberfläche vorhandenen Dampfspannung zeigen.

Ich habe schon erwähnt, dass sich diese Voraussagungen vollkommen bewahrheiten, wie man sogleich sehen wird.

Beschreibung der Versuche.

Angewandte Stoffe.

Die Versuche sind mit Aluminium, Antimon, Wismut, Kadmium, Kupfer, Zinn, Gold, Platin und Blei angestellt worden. Man kann sie in drei Reihen teilen.

Die erste umfasst die Bestätigung, dass sich die Metalle gleicher Art vereinigen; die zweite betrifft die Metalle verschiedener Art und die dritte behandelt die oberflächliche Verflüchtigung einiger Metalle unterhalb ihres Schmelzpunktes.

Herstellung von Berührungsflächen.

Die Metalle sind zur Erleichterung der Arbeit in Cylindern von 2 cm Durchmesser und einigen cm Höhe (ausgenommen Gold und Platin) gebraucht worden. Als Berührungsfläche diente die Basis, die mit besonderer Sorgfalt zugerichtet wurde. Mit Hilfe einer Präzisionsdrehbank, deren Stichel durch eine Mikrometerschraube regiert wurde, konnte ich die Oberflächen bis auf den Bruchteil eines Hundertstel Millimeters aufeinander passend machen. Man muss nicht nur den Stichel, sondern auch die Spindel der Drehbank mit Benzol waschen, damit sich nicht Fettdämpfe auf der Metalloberfläche während des Arbeitens niederschlagen. Ausserdem darf letztere nur sehr kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, wenn nicht der Erfolg des Versuches in Frage gestellt werden soll. Man muss also nacheinander die beiden Basisflächen herstellen und sie sofort aneinanderfügen.

Man bemerkt alsdann, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur aneinander haften, ausgenommen bei Platin. Der Zusammenhang ist je nach der Natur des Metalls mehr oder weniger stark, und diese Verschiedenheit spricht dafür, dass er nicht ausschliesslich dem Atmosphärendruck zugeschrieben werden darf, sondern von der Art des Metalls abhängt. Wie man sieht, kann die seit langer Zeit bekannte Thatsache des Haftens von Blei an Blei nach Auffrischung der Berührungsflächen verallgemeinert werden; sie erscheint mehr oder weniger bei den untersuchten Metallen; am meisten bei Blei, Gold und Zinn, am wenigsten bei Antimon und Platin, wo sie nahezu fehlt.

Ich habe die Haftstärke durch Gewichte, die jedes einzelne Metallpaar tragen kann, zu messen gesucht, aber die Resultate zeigen so geringe Übereinstimmung, dass sie der Erwähnung nicht wert sind.

Heizbad.

Die auf die beschriebene Art zubereiteten Paare von Cylindern wurden vermittelst eines Thermostaten mit Luftreguliertvorrichtung, der mit Gas geheizt wurde, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Man kann darin Wasserstoff oder irgend ein indifferentes Gas in Umlauf bringen. Eine dreifache Asbesthülle schützt ihn gegen Abkühlung.

Nachdem man vermittelst eines Regulators für gleichbleibenden Gasdruck gesorgt hat, stellt man die Temperatur bis auf einige Grade ein, wenn das Thermometer etwa 400° zeigt.

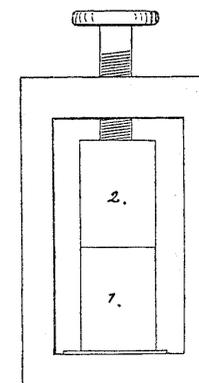


Fig. 1.

Die metallischen Cylinder wurden in einem Eisenbügel mittelst einer Druckschraube in Berührung gehalten. Fig. 1 zeigt diese Anordnung. Der Eisenbügel stand auf einer dreifachen Unterlage von Asbestpapier, um die Erwärmung durch die direkte Berührung mit den Wänden des Heizbades zu verhüten.

Erste Versuchsreihe.

Metalicylinder gleicher Art.

Folgende Tabelle giebt für jedes Metall die Temperatur, bei der sich die Cylinder befanden, sowie die annähernde Heizdauer an.

Metalle	Temperatur	Dauer der Erhitzung
1. Antimon	395	12 Stunden
2. Aluminium	418	8 "
3. Wismut	240	7 "
4. Kadmium	295	5 "
5. Kupfer	403	8 "
6. Zinn	190	8 "
7. Gold	400	4 "
8. Platin	400	4 "
9. Blei	300	6 "
10. Zink	385	3 "

Alle diese Metalle, ausgenommen Antimon und bis zu einem gewissen Grade Platin, vereinigen sich sozusagen zu einer einzigen Masse, jedesmal, wenn ihre Oberfläche derart gereinigt wird, dass eine untadelhafte Berührung zustande kommt.

Um einen Begriff von der Festigkeit des Zusammenhaltens zu geben, erwähne ich, dass ich in der Drehbankspindel jeden dieser Cylinder mit einem seiner Enden stecken und das andere ohne Vorsichtsmassregeln frei¹⁾ abdrehen konnte, ohne dass es abflog; jede Spur einer Fuge ist unter diesen Verhältnissen vollkommen verwischt. Es ist bekannt, dass, wenn ein Stück nicht gut zentriert ist, es auf der Drehbank heftige Stösse erleidet, so lange als der Hobelspan nicht regelmässig abrollt. Der Versuch mit der Drehbank ist deswegen nicht ohne Wert.

Nachdem ich die Cylinder auf diese Weise nicht trennen konnte, unterwarf ich sie der Drehung, indem ich das eine Ende in einen Schraubstock steckte und das andere mit Hilfe einer Rohrzange festhielt. So gelingt es sie auseinanderzureissen. Die Trennungsfläche geht hier und da durch die ursprüngliche Auflegefläche der beiden Cylinder an den

¹⁾ Die Späne waren so dick, dass der Stichel in kräftige Schwingungen geriet.

Stellen, wo infolge mangelnder Berührung keine Vereiniung stattgefunden hat; überall anderswo erhält man jedoch eine Reissfläche.

Diese Erscheinung beobachtet man sehr gut, wenn man mit verschiedenen Metalicylindern zu thun hat, wie wir weiter unten sehen werden.

Es ist selbstverständlich, dass der Widerstand bei der Drehung sich mit der Natur des Metalls ändert. Für die weichen Körper, wie Blei und Zinn, muss man die Cylinder mit Hilfe der Zange fast zerbrechen, um sie auseinander zu bringen.

Das beim Aluminium erhaltene Resultat scheint mir besonders interessant wegen der Schwierigkeiten, die man beim Löten hat. Nichtsdestoweniger scheint mir das hier angewandte Verfahren keiner ausgedehnteren Anwendung fähig in Rücksicht auf die ausserordentliche Sorgfalt, die die Zubereitung der Verbindungsflächen erfordert.

Das Antimon hat, wie erwähnt, kein oder nahezu kein Ergebnis geliefert; die Trennung der vereinigten Teile ist schon mit der Hand möglich. Diese Thatsache dient zur Stütze der am Anfang dieser Arbeit entwickelten theoretischen Überlegungen. Denn das Antimon ist ein harter, spröder Körper, der nichts vom flüssigen Zustand an sich hat. Bei Stoffen dieser Art schwingen, wie gesagt, die Molekeln taktmässig, regelmässig, derart, dass unter ihnen nicht verschiedene Geschwindigkeiten entstehen können. Es ist demnach bei ihnen nicht zu erwarten, dass einige von ihnen sich verhalten, als ob sie bis zur Schmelztemperatur des Körpers gelangt seien, selbst wenn die Temperatur sich bis in die Nähe des Schmelzpunkts erhebt.

Dieser Schluss würde natürlich zu verwerfen sein, wenn der Stoff bei bestimmtem Druck und gegebenen Temperaturen allotrope Zustände aufwiese. Man müsste dann jeden einzelnen Fall untersuchen, um sich nicht in vorzeitigen Verallgemeinerungen zu verirren.

Als allotroper Zustand kann vielleicht derjenige bezeichnet werden, in dem die Molekeln mit verschiedenen Geschwindigkeiten schwingen können, ein Umstand, dem wir die Ursache für die Weichheit eines Körpers zuschreiben. Darnach erscheint ein krystallisierter, aber weicher Körper, wie z. B. das Zinn, bei einer bestimmten Temperatur aus Krystallen bestehend, die mehr oder weniger spröde sind, und aus einem weicheren allotropen Stoff, der infolge der unregelmässigen molekularen Bewegungen weniger dicht ist. Wenn die Temperatur niedrig genug ist, kann es kommen, dass die Unterschiede der molekularen Geschwindigkeiten derart verringert sind, dass die Wirkung ausbleibt. Das Metall ist alsdann in seiner ganzen Masse spröde, und infolge Mangels an

Homogenität führt die Zusammenziehung beim Abkühlen zum Bruch, was man auch wahrnimmt, wenn man das Zinn starker Kälte aussetzt.

Dieser allotrope, als Bindemittel dienende Stoff muss auch schneller in chemische Reaktion treten, da er Molekeln enthält, deren Verhalten erhöhter Temperatur entspricht. Ist es nicht möglich, dass die Damaszierung an der Oberfläche kristallisierter Metalle durch chemische Einwirkung von Säuren diesem Umstande zuzuschreiben ist?

Die kostspieligen Versuche mit Gold und Platin sind zur Beantwortung der Frage unternommen worden, ob das Schweißen der Metalle wirklich leichter ist, wenn man eine mögliche Oxydation der Oberflächen vollkommen ausschliesst. Wie wir gesehen haben, gelang es auch, Platin sowie Kupfer zu schweißen, wenn man es einer Temperatur von 400° , also nahezu 1600° unterhalb der Schmelztemperatur, aussetzte. Aber wegen dieser Temperaturverschiedenheit war die Schweissung auch nicht so fest wie die bei Kupfer. Das gleiche gilt nicht für Gold, bei dem die Schweissung gut hält.

Die soeben berichteten Thatsachen lassen eine Frage entstehen, die ich noch beantworten will.

Die bei den vorstehenden Versuchen zusammengelegten Oberflächen sind nicht vollkommen eben, sondern nur bis auf den Bruchteil eines hundertstel Millimeters. Sie berühren sich insgesamt nur in einigen Punkten, wenn sie ins Heizbad gebracht werden. Wenn man als Vergleichselement die molekularen Dimensionen nimmt, so muss man zugeben, dass man mit tief zerklüfteten Oberflächen zu thun hat, die nur an einigen hervorragenden Stellen miteinander in Berührung kommen können. Man muss sich nun fragen: Wie kommt es, dass der Zusammenhalt der Cylinder so stark ist? Die Antwort auf diese Frage ist durch einen sehr einfachen Versuch gegeben, der gleich zur Stütze der Theorie dient.

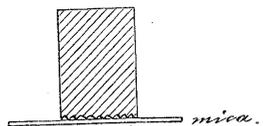


Fig. 2.

Nachdem die Grundfläche eines Kupfercylinders eben gemacht worden war, habe ich in sie mit Hilfe der Drehbank eine Spirale von zweihundertstel Millimeter Tiefe eingeschnitten. Fig. 2 zeigt den Durchschnitt. Dieser Cylinder, dessen Gewicht 130 g betrug, wurde in das

Heizbad auf ein Glimmerblättchen gelegt und acht Stunden lang auf 400° erhitzt. Man sah alsdann schon mit blossen Auge und noch besser unter dem Mikroskop, dass die Spirale, die auf dem Glimmer mit den hervorragenden Spitzen auflag, vollkommen niedergedrückt war, als ob das Metall beim Schmelzpunkt erweicht wäre. Der Glimmer, ob-

wohl von geringerer Härte als das Kupfer, hatte dieses gedrückt. Man begreift nun leicht, dass, wenn zwei Metallcylinder übereinandergestellt sind, die Unebenheit ihrer Berührungsfläche allmählich verringert wird, bis eine genügende, wenn nicht völlige Berührung hergestellt ist.

Eine Erklärung für diese Erscheinung ist von unserm Gesichtspunkt aus leicht zu geben. Von einer gewissen Temperatur an enthält das Kupfer Molekeln, die Schwingungen vollführen, welche für einen Augenblick dem Flüssigkeitszustande entsprechen. Wenn dies an einer Zacke geschieht, die unter dem Druck des Stückes steht, wird diese zerdrückt. Die Formänderung ist notwendigerweise dauernd. Das vollständige Ebenen einer solchen Zerklüftung ist nur eine Frage der Zeit.

Aus dem Vorhergehenden folgt jedoch nicht, dass eine ein wenig dickere metallische Masse schliesslich vollkommen unter ihrem Gewicht niedersinken muss. In einer genügend dicken Masse müssen ja in jedem Augenblick verhältnismässig viele Molekeln da sein, deren Geschwindigkeiten dem festen Zustand entsprechen, und die die Starrheit der Masse bedingen. Ein Zusammensinken wird nur dann statthaben, wenn durch genügende Temperaturerhöhung dieses Verhältnis verschoben wird; alsdann findet ein mehr und mehr vollständiges Erweichen des Metalls statt.

Zweite Versuchsreihe.

Verschiedenartige Metallcylinder.

Bei diesen Versuchen habe ich zwei verschiedenartige Metallcylinder aufeinander gestellt, um die vorigen Resultate nachzuprüfen. Es ist klar, dass, wenn die Schweissung zweier Cylinder gleicher Natur das Resultat einer Art Zusammenfliessens der Metalle ist, auch leicht Legierungen bei der Berührung verschiedenartiger Metalle entstehen müssen. Die Dicke der gebildeten Legierung wird ausserdem genauen Aufschluss über die Diffusion der Metalle im sogenannten festen Zustand geben:

Ich habe mit Cylinderpaaren gearbeitet, die bei verhältnismässig hohem Schmelzpunkte sogenannte schmelzbare Legierungen geben sollen. Die folgende Tabelle (S. 74) giebt Auskunft über diese Paare, sowie über Temperatur und Dauer.

Untersuchen wir zuerst die acht ersten Paare, die Legierungen mit höherem Schmelzpunkt bilden.

Alle diese Metallpaare waren nach ihrem Verweilen im Heizbade vollkommen zusammengeschweisst. Beim Zerschneiden durch Drehung

mit Hilfe einer Rohrzange bemerkte man an den Paaren 1, 2, 5 und 8 eine so vollkommene Schweissung, dass die Reissfläche keineswegs mehr durch die ursprüngliche Berührungsfläche ging, sondern dass sie das Zink, das Kadmium oder das Blei derart durchschnitt, dass der grösste Teil der Legierung am Kupfer bez. am Eisen blieb.

Metallpaare	Temperatur	Dauer der Erhitzung
1. Kupfer-Zink	400	6—8 Stunden
2. Kupfer-Kadmium	295	5 "
3. Kupfer-Zinn	190	8 "
4. Kupfer-Wismut	280	4 "
5. Kupfer-Blei	300	6 "
6. Kupfer-Antimon	395	4 "
7. Kupfer-Aluminium	400	8 "
8. Eisen-Zink	400	8 "
9. Blei-Zink	300	5 "
10. Blei-Wismut	220	7 "
11. Blei-Antimon	265	8 "
12. Blei-Zinn	185	8 "

Um angenähert die Dicke der von Zink oder Kadmium mit Kupfer eingegangenen Legierungen zu messen, habe ich ihre Oberfläche auf der Drehbank abgedreht. Dabei ging ich bei jedem Angriff des Stichels um einige Hundertstel Millimeter vor und unterwarf dann die Körper einer qualitativen chemischen Analyse. Ich konnte so zeigen, dass Zink und Kupfer in einer Schicht von ca. 18 mm, Kadmium und Kupfer in einer von 15 mm miteinander vereinigt waren. Das ist sehr viel und zeigt von der grossen Diffusionsfähigkeit dieser Metalle im sogenannten festen Zustande.

Die Paare 3, 4, 6 und 7 lieferten weniger gute Ergebnisse, insofern die Dicke der legierten Schicht gering war. Nichtsdestoweniger war die Farbe der Zinn- und Aluminiumbronze und besonders die so charakteristische violette Farbe der Antimon-Kupferlegierung deutlich erkennbar.

Das Paar Zink-Blei, No. 9, gab ein mit der geringen Löslichkeit von Blei in Zink vollkommen übereinstimmendes Resultat. Der Bruch ging durch das Zink, am Blei blieb eine hellere und härtere Metallschicht von geringer Dicke.

Gehen wir nun zu den Paaren 10, 11, 12 über, die schmelzbare Legierungen bilden.

Stellt man einen Cylinder von Blei in einem Heizbad bei 185° ohne eine Vorsichtsmassregel auf einen von Zink, so findet man nach einiger Zeit, dass beide Metalle zu einer einzigen Masse einer Legierung zusammengelassen sind. Diese Art zu arbeiten gewährt uns nun keinen

Aufschluss über die Art und Weise, in der sich die Metalle durchdringen. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit dient folgende Anordnung: In die Mitte des einen Metallcylinders habe ich eine kleine Vertiefung von dem Bruchteil eines mm gedreht und darauf einen genau abgeglichenen Glimmerkreis gelegt. Nun berühren sich die beiden Cylinder direkt nur auf einer ringförmigen Fläche, und wenn die gebildete Legierung wegfliesst, bleibt der Rest der beiden Cylinder aufrecht stehen.

Das erhaltene Resultat ist sehr bezeichnend. Fig. 3 zeigt das Nähere. Um das Glimmerblättchen an den Berührungsstellen hat sich eine Legierungsschicht von 15 mm Dicke gebildet, wovon 9 im Zinn und 6 im Blei liegen. Nach dem Wegfliessen der Legierung blieben die Cylinder um so viel ausgehöhlt stehen. Das Zinn liegt bei 185° seinem Schmelzpunkt viel näher als das Blei, man muss demnach erwarten, dass es schneller hohl wird als das Blei: wenigstens lässt unsere Theorie dies voraussehen, und das Experiment bestätigt es.

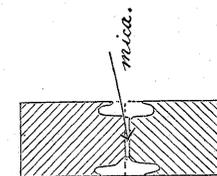


Fig. 3.

Bei dem Paar Blei-Wismut hat man zwei Metalle, deren Schmelzpunkte voneinander nicht so entfernt sind; hier geschieht auch das Zusammenfliessen gleichmässiger. Dazu im Gegensatz hat man bei dem Paar Antimon-Blei einen Unterschied von nahezu 100° zwischen den Schmelzpunkten, ferner, was ebenfalls beachtenswert ist, scheint das Antimon keine grossen Unterschiede in den absoluten molekularen Geschwindigkeiten zu haben (siehe weiter oben). Diese beiden Umstände bestimmen einen lebhafteren Stoffumlauf im Blei, es wird bis zu 8 oder 9 mm hohl, während das Antimon es nur bis etwa 2 wird. Wohlverstanden muss man für die richtige Beurteilung dieser Höhlungs-differenzen noch die besondere mögliche Zusammensetzung der verschiedenen Legierungen in Rechnung ziehen. Jedenfalls scheint der Vorgang bei der Bildung von Legierungen folgender zu sein: sobald die Temperatur eine genügende, obschon unterhalb der Schmelztemperatur liegende Höhe erreicht hat, beginnt die Diffusion beider Metalle, und es entsteht eine Legierung, deren Flüssigkeitszustand zuerst noch zu wenig ausgebildet ist, um das Wegfliessen zu gestatten, da die Zusammensetzung nicht normal ist. Mit der Zeit vollendet sich die Auflösung der noch getrennten Metalle in dem schon vereinigten Teil, und die Legierung fliesst fort, sobald ihre Menge genügend gross geworden ist. So fand das Fortfliessen für das Paar Zinn-Blei nach Bildung von 10.5 g Legierung statt und für das Paar Antimon-Blei nach Bildung von 26 g Legierung.

Dritte Versuchsreihe.

Verflüchtigung von Kadmiurn und von Zink unterhalb ihres Schmelzpunktes.

Wenn wirklich die Molekeln an der Oberfläche eines mehr oder weniger weichen Körpers genügend verschiedene Geschwindigkeiten in einem gegebenen Augenblick besitzen, so dass eine Anzahl von ihnen sich verhält, als ob sie einem flüssigen Körper angehörten, so folgt natürlich, dass man sogar Verdampfungserscheinungen beobachten kann, und zwar um so lebhaftere, je flüchtiger die Metalle sind. Ich habe diese Folgerung an Kadmiurn und Zink vollkommen bestätigen können.

Zu diesem Zweck drehte ich in den einen dieser Metallcylinder eine Höhlung von nicht mehr als 0.0008 mm Tiefe; dann stellte ich einen Kupfercylinder auf ihn (siehe Figur 4) und setzte das Ganze in das Heizbad, das Paar Kadmiurn-Kupfer bei einer Temperatur von 295—300°, das Paar Zink-Kupfer bei 360—400°.



Fig. 4.

Bei dieser Versuchsanordnung musste sich die Verflüchtigung gut zu erkennen geben durch die Bildung einer gelben oder gelbbraunen Legierung auf der freien Kupferoberfläche über der Höhlung. Das Ergebnis liess nichts zu wünschen übrig. Wenn man das Kupfer durch vollkommenen Verschluss der Fuge gegen Luftzug schützt, so erhält man eine goldgelbe Schicht von der Farbe des Tombak. Es entsteht mit einem Wort Messing wie bei der Verfertigung der Lyoner Tressen, wo man das Kupfer Zinkdämpfen aussetzt.

Man kann noch fragen, ob nicht bei dieser Versuchsanordnung die Beförderung des Zinns oder des Kadmiurns in die Gegend des die Höhlung bedeckenden Kupfers einer seitlichen Diffusion der an der unmittelbaren Berührungsstelle gebildeten Legierung zuzuschreiben ist, oder ob nicht Elektrizität mit ins Spiel kommt, um so mehr, als die metallischen Cylinder, wie oben erwähnt, in einen eisernen Bügel eingeschlossen sind und folglich eine völlige thermoelektrische Kette darstellen. Um diese Fragen zu beantworten, habe ich bei andern Versuchen Glimmerblättchen, die mit einer beckenartigen Öffnung versehen waren, zwischen die Metalle gelegt. Die Wirkung war gleich. Man muss also schliessen, dass man es hier mit einer Verflüchtigungserscheinung von Metallen unterhalb ihres Schmelzpunktes zu thun hat.

Thatsachen dieser Art sind meines Wissens nach noch nicht beschrieben worden. Im Jahre 1869¹⁾ hat M. A. van Riemsdyck eine

¹⁾ Jahresbericht 1869, S. 993.

Arbeit über die Verflüchtigung von Metallen gemacht; er erwähnt, dass das Zink sich ein wenig unterhalb seines Schmelzpunktes zu verflüchtigen beginnt. Aber M. van Riemsdyck hat sich zum Nachweis der Verflüchtigung der Wage bedient: die Erscheinung des Tombak am Kupfer ist ein Verfahren von anderer Empfindlichkeit.

Ich bemerke noch, dass man am Zink im Vergleich zum Kupfer einen bräunlichen, leicht zu beseitigenden Anflug findet, in dem man qualitativ Kupfer nachweisen kann. Daraus geht hervor, dass auch das Kupfer bei ca. 400° ein wenig flüchtig, oder dass es mit den Zinkdämpfen fortgerissen ist.

Diese Metalle sind also in Hinsicht auf ihre Flüchtigkeit dem Moschus und anderen analogen Stoffen zu vergleichen, die dauernd Stoff aussenden, wie uns der Geruch bezeugt, die jedoch unmerklich selbst nach langer Zeit ihr Gewicht ändern.

Schlüsse.

Diese Versuche beweisen, wie ich glaube, dass die ersten Erscheinungen des Flüssigkeitszustandes bei gewissen festen Körpern unterhalb ihres Schmelzpunktes auftreten. Der Temperaturabstand ist je nach Natur und krystallisiertem Zustande verschieden. Wenn es nicht vorzeitig wäre, die in dieser Arbeit gebrachten, noch wenig zahlreichen Thatsachen zu verallgemeinern, so würde ich sagen, dass bei den Körpern mit ausgesprochenem Krystallisationsvermögen die ersten Anzeichen des Flüssigkeitszustandes nur sehr nahe am Schmelzpunkt auftreten; diese Körper sind hart und spröde, und es ist nicht möglich, sie durch Druck zu formen. Andererseits erweichen die amorphen und auch eine Anzahl schlecht krystallisierter Körper, bei denen man verschieden allotrope Zustände annimmt, bevor sie schmelzen. Bei niedrigen Temperaturen, wenn der Flüssigkeitszustand noch nicht erreicht ist, sind sie hart wie Glas und verbinden sich selbst bei Anwendung von Druck nicht (siehe meine Arbeiten von 1883). Bei gesteigerter Temperatur, wenn einige Molekeln die ersten Flüssigkeitsanzeichen zeigen, bringt ein kräftiger Druck, unterstützt durch Kneten oder Treiben, ihre Vereinigung hervor. Schliesslich, wenn das Verhältnis der Molekeln, die dem Flüssigkeitszustand entsprechen, noch grösser geworden ist, verbinden sich diese Körper durch einfaches Aufeinanderlegen.

Diese Grade lassen sich leicht mit Bernstein, Glas etc. verwirklichen, die sich unter Druck nur bei einer bestimmten Temperatur vereinigen¹⁾.

¹⁾ Diese Thatsache, auf die ich 1880 hingewiesen habe, ist der Ausgangspunkt für die Herstellung von künstlichem Bernstein geworden.

Um diese Beobachtungen zu erklären, genügt die Annahme, dass bei den festen Körpern ebenso wie bei den Flüssigkeiten und Gasen nicht alle Molekeln bei gegebener Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit schwingen. Die Ursache der Geschwindigkeitsunterschiede liegt in den Stössen, die infolge mangelnder Orientierung der Molekeln erfolgen. Diese Unterschiede sind weder in gleichem Grade möglich, noch gleich gross für alle Körper. Die Stoffe, bei denen sie in höherem Grade vorhanden sind, sind auch weicher; sie nähern sich den Flüssigkeiten und Gasen, weil sie Molekeln enthalten, die plötzlich eintretende Bewegungen ausführen, die dem Flüssigkeits- oder dem Gaszustande entsprechen.

Diese Hypothese steht in Übereinstimmung mit dem, was man über die spezifische und latente Wärme weicher Körper weiss. Nichtsdestoweniger regt sie verschiedene Fragen an, die ich zu beantworten suchen werde; ich behalte mir deshalb die Fortsetzung dieser Versuche vor.

Die vollständige Sammlung der Belegstücke für die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse ist in meinem Besitze, und ich stelle sie den Forschern, die sich für diese Untersuchungen interessieren, mit dem grössten Vergnügen zur Ansicht.

Lüttich, Institut für allgemeine Chemie, 25. Juni 1894.
