

Über die Schrumpfung des Glasfadens beim Erhitzen.

VON IKUTARO SAWAI UND YOSHIHIRO UEDA.

Mit 12 Figuren im Text.

Einleitung.

Wie allgemein bekannt, verändert der Glasfaden seine Länge mit der Temperatur. Dieses Verhalten ergab handliche Mittel für die Bestimmung einiger Eigenschaften des Glases im hoch viskosen Zustand. BERGGREN¹⁾ und später auch TAMMANN u. a.²⁾ benutzten die Erscheinung der Schrumpfung des Glasfadens bei hoher Temperatur als eine Methode für die Ermittlung der Werte der Oberflächenspannung des Glases, obwohl ihre Arbeiten gar keine systematischen betreffs der Schrumpfung waren. Weil aber dieses Phänomen im engen Zusammenhang mit der TAMMANN'schen Theorie³⁾ der Schrumpfung der Glaslamellen steht, muß eine diesbezügliche Forschung von Interesse sein.

Nachdem wir über die Schrumpfung des Glasfadens durch die Spannung bei der Fadenherstellung berichtet hatten⁴⁾, stellten wir noch einige Versuche über die Schrumpfung durch die Oberflächenspannung an, die kurz im folgenden mitgeteilt sind.

Experimenteller Teil.

1. Probe, Apparat und Methode.

Um Resultate von praktischer Bedeutung zu finden, haben wir als Versuchsmaterial das Sodakalkglas mit der Zusammensetzung von 75,00 SiO₂, 2,83 Al₂O₃ + Fe₂O₃, 6,43 CaO, und 15,40% Na₂O ausgewählt.

Die Fäden, die wir aus Glasstäben von obiger Zusammensetzung herstellten, wurden nach dem Durchmesser in 6 Klassen

¹⁾ B. BERGGREN, *Ann. Phys.* (4) **44** (1914), 61.

²⁾ G. TAMMANN und R. TAMKE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 1; G. TAMMANN und H. RABE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 17.

³⁾ G. TAMMANN, *Gött. Nachr. Math.-Phys. Klasse*, **1912**, 559.

⁴⁾ I. SAWAI und O. MORISAWA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **173** (1928), 361.

(0,316, 0,271, 0,181, 0,136, 0,100 und 0,031 mm) geteilt und im verschlossenen Glasrohr aufbewahrt.

Fig. 1 gibt den Hauptteil des Versuchsapparats wieder. Ein Quarzrohr Q , an dessen unterem Teile der Haken H befestigt ist, an dem der Faden hängt, ragt durch einen Korkstöpsel C in ein von Hartglas verfertigtes Glasrohr G hinein. Eine solche Einrichtung war zwecks der Verhinderung der Bewegung des Fadens durch einen etwaigen Luftstrom sehr nützlich. Der Reiter w_1 , der durch den am unteren Ende des Fadens hangenden Haken w_2 gehängt ist, hat den Zweck der Vermeidung der Schrumpfung des Fadens vor dem Beginn der Beobachtung. Er ist mit einem schmalen Porzellanrohr P und einem Haken N , deren Einstellung mittels des Korkstöpsels K ausgeführt werden kann, wegnehmbar.

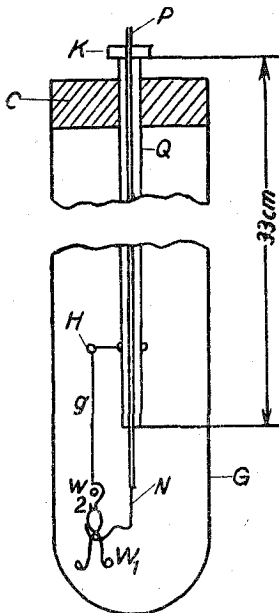


Fig. 1.

Die Erhitzung des Fadens geschah in einem elektrischen Muffelofen mit zwei Fenstern. Mit einer Linse wurde ein reales Bild des durch monochromatisches Licht beleuchteten Fadens in dem Mikroskop abgebildet. Die Bewegung des Bildes wurde durch ein Okularmikrometer, bei dem ein Skalenteil 0,053 mm entsprach, gemessen. Für die Temperaturmessung wurde ein geeichtes Thermoelement von Pt und Pt-Rh benutzt.

Nachdem die Durchmesser eines Fadens von etwa 50 mm Länge an 3 Punkten gemessen waren, wurde er an den beiden Enden zur Perle gegläht, und danach seine Länge gemessen und abgewogen. Beim Versuche wurde der Faden mittels einer Perle an dem Haken H (Fig. 1) eingehakt. An der anderen Perle wurde der abgewogene Haken w_2 , der nach der Bedingung der Versuche 0,5—50 mg wog, eingehakt. Bei der Messung der Schrumpfungs- oder Verlängerungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur wurde das Gewicht w_1 an dem Haken w_2 eingehakt. Das Gewicht w_1 wurde mittels des Hakens N bis zum Beginn des Versuchs gestützt. Während des Versuchs wurde der Bewegungsabstand des Bildes aller 5 Minuten, eventuell aller 15 Sekunden notiert.

2. Die Temperatur des Beginns der Schrumpfung.

Wie im Falle der Borbleigläser, beobachteten wir beim Sodakalkglas auch zwei Schrumpfungen *a* und *b*, wie in Fig. 2 gezeigt ist.

Die bei der niedrigeren Temperatur stattfindende Schrumpfung *a* verschwindet aber durch die Erhitzung bei 500° für 30 Minuten. Also muß der Faden im vorliegenden Falle durch einstündige Erhitzung bei 500° behandelt werden. Darauf kommt nur eine Schrumpfung *b* zum Vorschein. Der Kürze halber werden wir nun die Temperatur des Beginns der Schrumpfung (t_s in Fig. 2 als Schrumpfungspunkt bezeichnen. Falls die Erhitzungsgeschwindigkeit größer ist als 3° pro Minute, so tritt nur ein Punkt t_s auf, falls sie aber kleiner ist als 2° pro Minute, so treten die zwei Punkte t_{s_1} und t_{s_2} mit einem Intervall von 10—20° für keine Längenänderung vor. Wenn bei unseren Versuchen keine Bemerkung angegeben ist, so stieg die Temperatur treppenartig an, und zwar so, daß die Temperatur erst

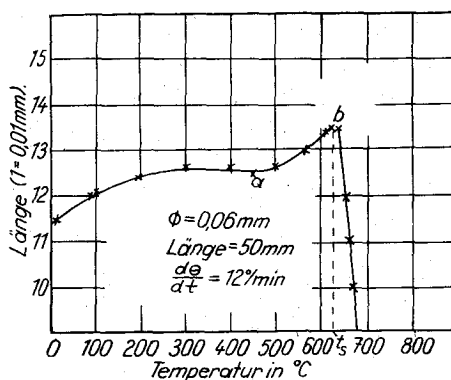


Fig. 2.

für 10 Minuten mit der Geschwindigkeit von 1° pro Minute anstieg, worauf sie für 10 Minuten lang konstant gehalten wurde, und dann erst wurde sie wieder zum Ansteigen gebracht. Dabei beobachteten wir stets zwei Schrumpfungspunkte: diese Punkte (t_{s_1} und t_{s_2}) liegen in einem verhältnismäßig engen Temperaturbereiche, wie man aus Tabelle 1 leicht ersehen kann. In Tabelle 1 sind die Lagen der Schrumpfungspunkte in 3 Temperaturbereichen, die bei den unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten 30 Versuchen beobachtet wurden, angegeben. In Tabelle 2 sind die 9 Beispiele aus den obigen Resultaten entnommen, und dadurch kann man die Einflüsse von Last und Durchmesser übersehen.

Tabelle 1.

		Temperatur in ° C		
		580—580	580—620	600—620
Mal.	t_{s_1}	18	18	2
	t_{s_2}	3	15	12

$W/\pi r^2; 63,8—625,0 \text{ mg/mm}^2.$

Tabelle 2.

Durchmesser in mm	W^1 in mg	$W/\pi r^2$ 1)	t_{s_1} in ° C	t_{s_2} in ° C
0,316	7,2	92,0	571	587
0,316	15,7	200,5	567	617
0,316	16,1	205,5	587	612
0,181	3,5	137,0	577	587
0,181	4,3	168,0	572	587
0,181	7,7	300,8	587	597
0,100	0,5	64,0	552	555
0,100	1,1	127,5	557	562
0,100	5,9	752,5	597	607

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, werden die Temperaturen der Schrumpfung mit der Last ebenso wie mit dem Durchmesser des Fadens höher.

Tabelle 3.

Durchmesser in mm	C in mm	M_0 2) in mg	$M_0/\pi r^2$	t_{s_1}	t_{s_2}
0,271	30,00	4,8	8,4	582	597
0,271	50,10	7,4	12,9	577	597
0,271	70,00	9,0	15,7	577	587
0,271	89,83	14,0	25,6	597	607
0,136	30,26	1,3	9,0	577	587
0,136	50,12	1,7	11,8	562	577
0,136	70,43	2,4	16,8	562	582
0,136	89,57	3,7	25,6	577	587
0,100	30,10	0,4	5,1	547	572
0,100	50,01	0,5	6,4	552	557
0,100	70,31	1,3	16,6	542	557
0,100	90,58	1,5	19,2	552	557

Um die Einflüsse der Länge und des Durchmessers vergleichen zu können, wurde der unbelastete Faden bei verschiedenen Längen erhitzt. Die Resultate werden in Tabelle 3 wiedergegeben. Wie die Tabelle klar zeigt, übt die Veränderung der Länge des Fadens auf den Schrumpfungspunkt einen geringen Einfluß aus, obwohl dessen Gewicht pro Flächeneinheit, wie es in Tabelle 3 mit $M_0/\pi r^2$ angezeigt ist, mit der Zunahme der Fadenlänge stetig größer wird. Der Durchmesser demgegenüber übt einen stärkeren Einfluß auf den Schrumpfungspunkt aus. Der Schrumpfungspunkt t_{s_1} des Fadens vom Durchmesser von 0,034 mm war 542°. Es ist interessant und

1) Mit W wird das Gewicht des Fadens zusammen mit dem der Last bezeichnet.

2) M_0 bedeutet das Gewicht des Fadens allein.

wichtig, daß die Fäden mit dem Durchmesser von 0,100 und 0,181 mm bei 542° durch die Konstanthaltung der Temperatur die stetige Schrumpfung erweisen.

Tabelle 4.

Durchmesser in mm	$d\theta/dt$ in ° C/Min.	t_{s_1} in ° C	t_{s_2} in ° C	M_0 in mg
0,100	0,5	557	562	0,8
0,100	1	557	582	1,0
0,100	3	597	597	1,0
0,100	10	617	617	1,2

Wie oben gesagt, übt die Erhitzungsgeschwindigkeit einen Einfluß auf den Schrumpfungspunkt aus. In Tabelle 4 werden einige Beispiele in dieser Beziehung wiedergegeben.

Ist die Last eines Fadens leichter als ein bestimmtes Gewicht, so schrumpft er, aber ist sie schwerer als dieses Gewicht, so verlängert er sich beim Erhitzen; z. B. die Fäden mit den Durchmessern von 0,316 bis zu 0,136 mm und von 50 mm Länge schrumpfen bei einer Last von 4 mg, aber sie verlängern sich bei einer Last von 5 mg. Ein Faden mit dem Durchmesser von 0,100 mm und 50 mm Länge schrumpft bei der Last von 3 mg, während er sich bei einer Last von 4 mg verlängert.

Der mit der Last von 3 oder 4 mg belastete Faden weist keine Verlängerung auf bei der Erhitzung bis etwa 800°, aber bei dieser Temperatur zerbricht er plötzlich. Wenn der Durchmesser so dick ist, daß das Gewicht des unbelasteten Fadens über 30 mg beträgt, so liegen die Verhältnisse ganz anders. In diesem Falle gibt es 3 Arten der Längenänderung: 1. falls die Länge des Fadens kürzer als 30 mm (Durchmesser 0,7 mm, Gewicht 25,0 mg) ist, so schrumpft er zu einer Perle zusammen; 2. falls die Länge 40—60 mm (34,0 bis 57,9 mg) ist, so schrumpft er bei 600—700°, und dann verlängert er sich bei 800°; 3. falls er länger als 70 mm (59,5 mg) ist, so verlängert er sich beim Erhitzen. In Fig. 3 findet man bei *b* (1), *c* (2) und *d* (3) die Gestalt der bei 800° aus

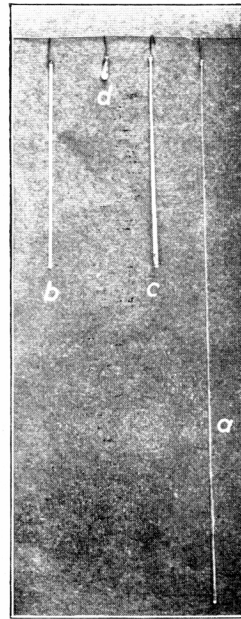


Fig. 3.

a Vor der Erhitzung,
b Zustand 1, *c* Zustand 2,
d Zustand 3.

dem Ofen heraus genommenen Fäden, wo das untere Ende des Fadens bei b etwas größer als bei a ist.

Die Ausdehnungskoeffizienten der mit verschiedenen Lasten belasteten Fäden von verschiedenem Durchmesser wurden gemessen. Die Resultate der Messung ergaben fast konstante Werte, wie sie in Tabelle 5 wiedergegeben sind.

Tabelle 5.

Durchmesser in mm	$E \cdot g$ in $^{\circ}C/Min.$	W in mg	$r \cdot 10^5$ bei $500-600^{\circ}C$	Bemerk.
0,316	3	15,0	3,1	Verlängert
0,180	3	11,9	4,1	"
0,100	3	4,7	3,0	"
0,316	3	15,1	3,5	Geschrumpft
0,181	3	9,0	4,6	"
0,100	3	3,8	4,3	"
0,316	3	12,4	3,9	"
0,180	3	3,8	4,8	"
0,100	3	0,8	3,8	"

r : Ausdehnungskoeffizient.

3. Schrumpfungs- und Verlängerungsgeschwindigkeit.

Um die Schrumpfungs- und Verlängerungsgeschwindigkeiten bei einer konstanten Temperatur zu bestimmen, wurde der Faden 1 Stunde lang bei dieser Temperatur entspannt; danach wurde das Gewicht w_1 aus dem Gewicht w_2 (Fig. 1) weggenommen, darauf die Bewegung des Fadenbildes durch das Mikroskop gemessen.

Die Schrumpfungsgeschwindigkeit ist von der Temperatur, von dem Durchmesser und auch von der Last sehr abhängig. Diese Beziehungen werden unten in 4 Figuren mit 12 Beispielen graphisch dargestellt.

In Fig. 4a werden die Einflüsse der Temperatur dargestellt; in Fig. 4b die des Durchmessers; in Fig. 4c¹⁾ die der Last auf die Schrumpfungsgeschwindigkeit, und endlich in Fig. 4d die der Last und der Temperatur auf die Verlängerungsgeschwindigkeit. Man kann daraus ersehen, daß die Geschwindigkeit direkt mit der Temperatur und indirekt mit der Last und dem Durchmesser proportional ist.

Die Beziehung zwischen der Zeit und der Längenänderung ergaben die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

¹⁾ Die geklammerten Zahlen in Fig. 4 von a zu b ergeben die Werte von $\frac{M_0}{2} + m$.

1. Bei mäßiger Geschwindigkeit besteht die Beziehung

$$\frac{1}{t} \log \frac{l_0}{l} = K_1, \quad (1)$$

wobei t die Zeit, l_0 die Anfangslänge, l die Länge nach der Zeit t , und K eine Konstante ist.

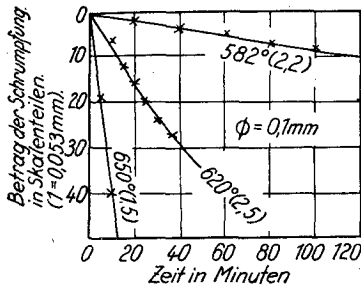


Fig. 4 a.

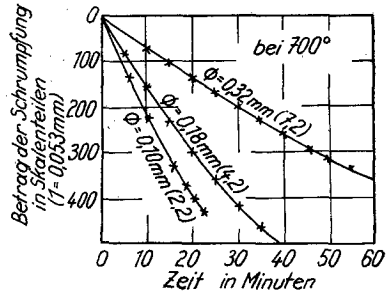


Fig. 4 b.

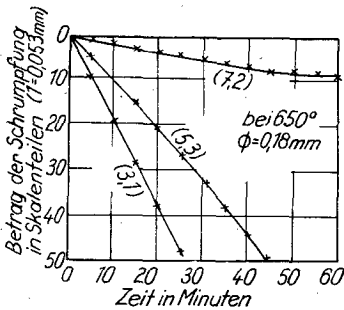


Fig. 4 c.

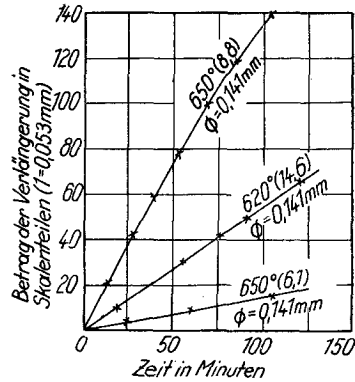


Fig. 4 d.

2. Wenn die Geschwindigkeit sehr klein ist, so wird die Geschwindigkeit der Längenänderung mit dem Verlauf der Zeit nach und nach kleiner, so daß die obige Beziehung durch die Formel

$$\frac{1}{\sqrt{t}} \log \frac{l_0}{l} = K_2 \quad (2)$$

gut wiedergegeben werden kann. Einige Beweise dafür findet man in Tabelle 6.

Tabelle 6.

Temp. in ° C	Schrumpfung			Verlängerung		
	620	650	700	620	700	
Durchm. in mm	0,181			0,141	0,141	
$\frac{M_0}{2} + m$ in mg	3,8	3,1	4,0	15,8	6,8	
Zeit in Min.	$K_1 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$
5	1,8	8,6	8,0			
10	1,6	9,0	7,7	2,3	1,1	3,6
15	1,5	8,9	7,8			
20	1,8	9,3	7,9	2,3	0,9	4,0
25	1,5	9,8	8,0			
30	1,5	8,9	8,2	2,4	0,8	4,3
35	1,5	8,9	8,1			
40	1,5	9,1	8,0	2,4	0,7	4,3
45	1,5	7,7				
50	1,5	8,9		2,4	0,6	4,3
55	1,5	8,9				
60	1,5	8,8		2,4	0,5	4,2

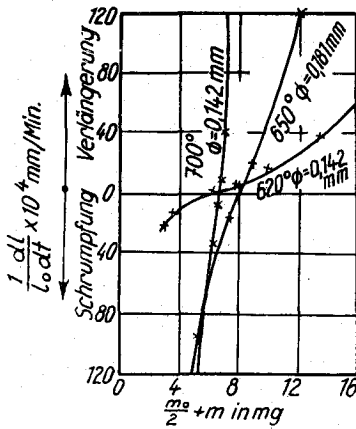


Fig. 5.

Last. Die Beziehung zwischen der Zeit und der Längenänderung kann mit der Formel

$$\frac{1}{t} \log \frac{l_0}{l} = K_t$$

gut ausgedrückt werden. Wir haben beobachtet, daß die obige Beziehung beim Faden mit dem Durchmesser von 0,147 mm und 50 mm

1) F. T. TROUTON, Proc. Roy. Soc. 77 (1906), 426.

2) B. BERGGREN, l. c.

Länge erst mit der Last von 25,3 mg bei 582°, und mit 200 mg bei 550° erfüllt ist.

Über 700° wurde die Bewegung des Fadens sehr schnell, so daß, um ihn zur Glasperle schrumpfen zu lassen, Erhitzung bei 750° für 25 Minuten, bei 800° für 6 Minuten und bei 850° für 3 Minuten genug war.

4. Berechnung der Werte der Oberflächenspannung und der Zähigkeit.

Aus dem Resultat der Messung der Schrumpfungs- und Verlängerungsgeschwindigkeiten kann man nach folgender Weise die Werte der Oberflächenspannung und Zähigkeit berechnen.

Es sei, wie in Fig. 6, ein Faden vom Gewicht M_0 , Länge l , und Radius r mit der Last m behangen. Die Kraft p , welche an der Flächeneinheit im Abstand x vom oberen Ende angreift, wird mit der Formel

$$p = \frac{1}{\pi r^2} [(2\pi r \alpha - m) - (l - x) \rho g \pi r^2] \quad (3)$$

ausgedrückt. Hier bezeichnet α die Oberflächenspannung, ρ das spezifische Gewicht des Glases und g die Erdschwerkraft. Nach TROUTON¹⁾ hat man bei der Bewegung zäher Körper die Gleichung

$$\frac{dv}{dx} = \frac{1}{\lambda} p \quad (4)$$

als die mathematische Beziehung zwischen der Geschwindigkeit v an dem Punkte x und der über diese Flächeneinheit wirkenden Kraft p , wo λ den sogenannten „coefficient of viscous traction“ bedeutet. Also ist die Geschwindigkeit des unteren Endes des Fadens v_1 für den Faden von der Länge l gleich

$$v_1 = \frac{1}{\pi r^2 \lambda} \int_0^l [(2\pi r \alpha - m) - (l - x) \rho g \pi r^2] dx,$$

und auch die Beziehung gleich

$$m_0 = \rho g \pi r^2 l.$$

¹⁾ F. T. TROUTON, l. c.

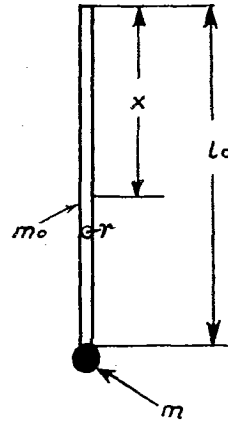


Fig. 6.

Bei der Längenänderung wird der Durchmesser des Fadens immer variieren. Um die Berechnung zu vereinfachen, kann man statt dieses wirklichen Durchmessers den mittleren Durchmesser r_m mit dem Fehler kleiner als 1%₀ benutzen. Der mittlere Durchmesser läßt sich leicht aus der Beziehung

$$r_m = \frac{r_0 \left(1 + \sqrt{\frac{l_0}{l}}\right)}{2} \quad (5)$$

berechnen, weil bei konstanter Temperatur

$$\pi r^2 l = \text{const.}$$

ist. In der oberen Gleichung (5) bezeichnet l_0 die Länge des Fadens beim Anfang des Versuchs, und l dieselbe beim Ende und r_0 den Durchmesser beim Anfang des Versuchs. Aus (3), (4) und (5) ergibt sich:

$$v_l = \frac{l}{\pi r_m^2 \lambda} \left[(2\pi r_m \alpha - m) - \frac{M_0}{2} \right]. \quad (6)$$

Also bekommt man

$$-\frac{dl}{dt} = \frac{l}{\pi r_m^2 \lambda} \left[2\pi r_m \alpha - \left(m + \frac{M_0}{2} \right) \right]$$

oder

$$-l \ln l = \frac{t}{\pi r_m^2 \lambda} \left[2\pi r_m \alpha - \left(m + \frac{M_0}{2} \right) \right] + c. \quad (7)$$

Mit der Bedingung

$$\left. \begin{array}{l} l = l_0 \\ t = 0 \end{array} \right\}$$

erhält man die Beziehung

$$2,303 \log \frac{l_0}{l} = \frac{t}{\pi r_m^2 \lambda} \left[2\pi r_m \alpha - \left(m + \frac{M_0}{2} \right) \right]. \quad (8)$$

In der Gleichung (8) sind l_0 und r_0 die Größen, die man unter dem Mikroskop messen kann, und m , $M_0/2$ sind die Größen, die man nach dem Versuche abwägen oder berechnen kann. Also gibt es 3 Methoden für die Berechnung der Oberflächenspannung, wie folgt:

1. Eliminieren von λ . — Unter anderen glauben wir die folgenden zwei Prozesse als die besten erkannt zu haben: a) durch die Messungen von verschiedenem r_m und konstantem m (Methode 1a); b) durch die Messungen bei verschiedenem m und konstantem r_m (Methode 1b)!

2. Mittels einer Kurve, die die Beziehung zwischen v_1 und $\frac{M_0}{2} + m$ bezeichnet. — Aus dieser Kurve sucht man den zur Gleichung $v_x = 0$ gehörenden Wert von $\frac{M_0}{2} + m$ auf, dessen Division durch $2\pi r$ dem gesuchten Wert entspricht.

3. Ermittlung des Wertes $v_x = 0$, wo keine Änderung des Durchmessers stattfindet. — Durch die Erhitzung wird der Durchmesser unterhalb des Fadens stärker wie in Fig. 3c, und der oberhalb des Fadens schmäler als der ursprüngliche. Also kann man mittels des Komparators und Okularmikrometers die Durchmesser der verschiedenen Teile des Fadens messen. Aus diesen Messungen wird eine Kurve, die die Änderung des Durchmessers bezeichnet, konstruiert. Mittels dieser Kurve wird der Punkt, der nach der Erhitzung keine Änderung des Durchmessers aufweist ($v_x = 0$), aufgesucht. Ist das Gewicht des Fadens unterhalb des obengenannten Punkts mit $2\pi r$ dividiert, so erhält man den Wert der Oberflächenspannung (Methode 3).

Tabelle 7.

Temperatur in °C	α in mg/mm			
	Methode 1a	Methode 1b	Methode 2	Methode 3
600	23,59	15,23	15,40	—
620	14,30	14,51	14,06	—
650	20,50	13,68	13,32	—
700	15,56	14,00	15,06	13,25
750	—	13,16	12,85	13,35
800	—	11,34	11,35	11,81

Die Resultate der Berechnung werden in Tabelle 7 wiedergegeben. Obwohl die Methode 1a, wie man sieht, etwas abweichende Werte von α gibt, genügt sie doch noch, weil die Werte von λ für die so abweichenden Werte der Geschwindigkeiten natürlich etwaige Abweichungen zeigen müssen. Die Methode 3 ist ebenso gut bei höherer Temperatur wie bei niedrigerer Temperatur leicht

Tabelle 8.

Temp. in °C	$\log \log \lambda$	$\log \lambda$	λ
550	0,87	7,2	$1,8 \cdot 10^7$
580	0,83	6,8	$5,8 \cdot 10^6$
600	0,79	6,2	$1,5 \cdot 10^6$
620	0,73	5,4	$2,3 \cdot 10^5$
650	0,69	4,9	$7,9 \cdot 10^4$
700	0,57	3,7	$5,2 \cdot 10^3$
750	0,53	3,4	$2,3 \cdot 10^3$
800	0,46	2,9	$7,4 \cdot 10^2$

ausführbar, aber sie gibt über 800° etwas abweichende Werte der Oberflächenspannung, weil die Zeitdauer des sich im Ofen Befindens zu kurz ist. Die Resultate der Berechnung von λ , $\log \lambda$ und $\log \log \lambda$ werden in Tabelle 8 verzeichnet.

Die Beziehungen zwischen $\log \lambda$ oder $\log \log \lambda$ und der Temperatur werden in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Die Kurve von $\log \log \lambda$ ist aus zwei Linien zusammengesetzt, deren Werte unter 700° durch die Formel

$$\log \log \lambda_t = 0,87 - 0,002(t - 550)$$

gut wiedergegeben werden können. Nach TROUTON¹⁾ wird die Beziehung zwischen λ und dem Zähigkeitskoeffizienten μ durch $\mu = \frac{1}{3}\lambda$ bezeichnet. Also können wir annehmen, daß die obige lineare Beziehung den Grund für das LE CHATELIER'sche Gesetz der Zähigkeit darstellt.

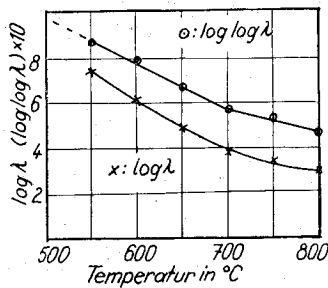


Fig. 7.

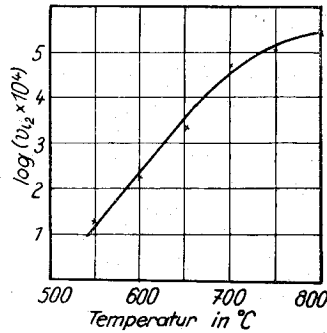


Fig. 8.

5. Bedingung der Schrumpfung.

Für die Fäden von $M_0/2$ 0,4 mg, $\Phi = 0,1$ mm und $l = 50$ mm haben wir mittels der Gleichung (6) die Schrumpfungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Diese Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Temp. in °C	550	600	650	700	750	800
V_i in mm/Min.	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	5,1	10,3	27,2
$\log V_i \cdot 10^4$	1,29	2,28	3,46	4,71	5,01	5,43

Die Ergebnisse dieser Berechnung ergeben die annähernd richtigen Werte von V_i ; z. B. bei 557° war das Ergebnis der Berechnung durch Interpolieren $1,26 \cdot 10^{-3}$ mm/Min., während das Resultat der Messung $1,9 \cdot 10^{-3}$ mm/Min. ist. Die Beziehung zwischen der Temperatur und $\log V_i$ wird in Fig. 8 verzeichnet.

¹⁾ F. T. TROUTON, l. c.

Da kann man verstehen, daß die Werte von V_1 zwischen 500 bis 600° rasch zunehmen. Dementgegen sind die Werte der Ausdehnungskoeffizienten r fast dieselben, so daß sie bei 500—600° etwa $3,6 \cdot 10^{-5}$ betragen. Also kann man den Betrag der thermischen Ausdehnung des Fadens infolge des Temperaturanstiegs für eine Zeiteinheit durch die Gleichung

$$V_1 = l r \beta \quad (9)$$

berechnen, wo l die Länge des Fadens, r den thermischen Ausdehnungskoeffizient, β die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs bedeutet. Die Geschwindigkeit der Schrumpfung kann man mittels der Gleichung (6) wie

$$V_2 = \frac{1}{\pi r_m^2 \lambda} \left[(2 \pi r_m \alpha - m) - \frac{M_0}{2} \right] \quad (10)$$

berechnen. Die berechneten Resultate von V_1 und V_2 sind für einige Fälle in Tabelle 10 wiedergegeben. Vergleicht man diese beiden Werte, so kann man verstehen, daß $V_2 \geq V_1$ ist. Aber die Werte V_2 nehmen mit absteigender Temperatur so rasch ab, daß direkt unterhalb des Schrumpfungspunktes $V_1 > V_2$ ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die fast konstanten Werte von r bei verschiedenen Bedingungen bewiesen, und zwar haben wir bestätigt, daß die Werte von V_2 bei 540° die Ordnung von 10^{-7} mm/Min. haben. Also der Tabelle 10 kann man leicht entnehmen, daß für die Schrumpfung die Bedingung $V_2 > V_1$, und bei dem Schrumpfungspunkt die Beziehung $V_2 \geq V_1$, erfüllt sein muß.

Tabelle 10.

$d\theta/dt$ in °C/Min.	t_s in °C	V_1 in mm/Min.	V_2 in mm/Min.	Verhältnisse
0,5	557—562	$9,81 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	1,3
1	557—582	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	1,4
3	595	$5,40 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	2,8
10	617	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$4,01 \cdot 10^{-2}$	2,3

Ob der Faden schrumpft oder nicht, hängt von der Bedingung $\frac{M_0}{2} + m \geq 2 \pi r \alpha$ und nicht $M_0 + m \geq 2 \pi r \alpha$ ab. Der Beweis dafür wird der Tabelle 11 entnommen. In Tabelle 11 sind die Werte von $W (= M_0 + m)$ und $\frac{M_0}{2} + m$ gegenübergestellt. Dabei wurde der Faden mit der Last von 4 mg und 5 mg behangen (bei dem Faden vom Durchmesser von 0,100 mm sind die Gewichte 3 mg und 4 mg)

Tabelle 11.

Φ in mm	W in mg	$\frac{M_0}{2} + m$	t_s in °C	$\frac{W}{2\pi r}$ in mg/mm	$\frac{1}{2\pi r} \left(\frac{M_0}{2} + m \right)$
0,181	9,0	6,6	627	15,8	11,6
	10,0	7,7	Verlängert	17,1	13,5
0,136	6,8	5,7	657	15,9	13,4
	7,0	6,2	Verlängert	16,4	14,5
0,100	3,8	3,5	612	12,1	11,2
	4,7	4,4	Verlängert	15,0	14,0

Vergleicht man die letzten zwei Spalten in Tabelle 11, so kann man entnehmen, daß die Werte von $\frac{M_0}{2} + m$ zu beiden Seiten eines bestimmten Wertes (der der annähernde Wert von α ist) liegen. Die Werte von $W/2\pi r$ aber haben nicht dieselbe Beziehung. Wenn der Faden schrumpft, so muß $\alpha > \frac{1}{2\pi r} \left(\frac{M_0}{2} + m \right)$ sein, und wenn er sich verlängert, so muß $\alpha < \frac{1}{2\pi r} \left(\frac{M_0}{2} + m \right)$ sein. Aber die aus den Werten von Tabelle 11 angenommenen Werte von α sind stets kleiner als dieselben in Tabelle 7. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß bei dem Schrumpfungspunkt $V_{i_2} \cong V_{i_1}$ ist. Daher muß der Faden erst mit dem Gewicht $\frac{M_0}{2} + m$ schrumpfen, das ziemlich leichter ist als das mit (Tabelle 7) berechnete. Bei dem Faden von verhältnismäßig größerem Durchmesser gab es etwas kleinere Werte von $\frac{1}{2\pi r} \left(\frac{M_0}{2} + m \right)$ als beim schmalen Faden. Diese Erscheinung kann man auch dadurch erklären, daß der Durchmesser des oberen Teils des Fadens schmaler werden kann, bevor er mit mäßiger Geschwindigkeit zu schrumpfen beginnt. Also betreffs der Bedingung der Schrumpfung kann man angeben:

1. $2\pi r \alpha \left(\frac{M_0}{2} + m \right)$;
2. der Durchmesser des Fadens darf nicht zu schmal werden bevor dessen Schrumpfungsgeschwindigkeit größer als V_{i_1} wird.

6. Weitere Versuche.

Bei 600° beobachteten wir das interessante Phänomen, daß nur bei dieser Temperatur der einmal verlängerte Glasfaden umgekehrt

mit dem Verlauf der Zeit zu schrumpfen beginnt. In Fig. 9 ist diese Erscheinung an zwei Beispielen graphisch dargestellt. Diese Schrumpfung ist etwas anders als die bisher von uns beobachteten. Bei dieser Schrumpfung ist die Verminderung der Länge auch von der Verkleinerung des Durchmessers begleitet. Der Faden, der beim Beginn der Versuche einen Durchmesser von 0,14 mm hatte, verminderte ihn am Ende bis zu 0,12 mm, und das Resultat der Berechnung aus der Verminderung seiner Länge war 0,13 mm.

Ursache dieser Schrumpfung ist nicht irgendeine Veränderung im physikalischen Zustand, weil die Beobachtung unter einem Ultramikroskop mit Paraboloidkondensor keine Änderung seines Zustandes erwies, und auch das Resultat der LAUE'schen Röntgenaufnahme¹⁾ einen Beweis, daß der Faden ganz amorph ist, ergab. Also muß vermutet werden, daß die Ursache dieser Volumenverminderung in einer Änderung des Moleküls, aus dem das Glas gebildet ist, liegt.

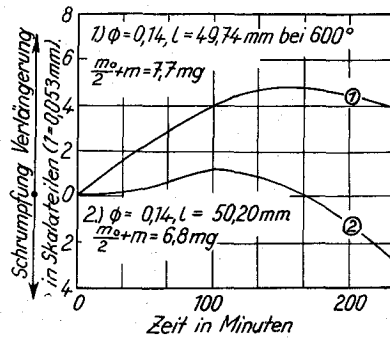


Fig. 9.

ergab. Also muß vermutet werden, daß die Ursache dieser Volumenverminderung in einer Änderung des Moleküls, aus dem das Glas gebildet ist, liegt.

Theoretischer Teil.

Betreffs des Schrumpfungspunkts der Glaslamelle hat TAMMANN²⁾ eine Theorie mitgeteilt, die aus dem Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Festigkeit für eine Lamelle einen bestimmten Schrumpfungspunkt gibt. BERGGREN³⁾ betrachtete diese Schrumpfung als ein Fließen, dessen Geschwindigkeit durch die Oberflächenspannung (samt etwaigen äußeren Kräften), teils durch die Zähigkeit des Glases bestimmt wird. Es existiert nach dieser Auffassung kein bestimmter Schrumpfungspunkt.

Bei unserem Falle liegt der Schrumpfungspunkt etwas über dem Entspannungspunkt des Glases. Also ist es klar, daß sich die Spannung, die in dem Faden stattfindet, mit dem Verlauf der Zeit durch die relative Bewegung innerhalb des Fadens verschwindet. Erhitzt man den Glasfaden, so verlängert er sich durch die ther-

¹⁾ 50 K.V. 70stündige Beleuchtung.

²⁾ G. TAMMANN, l. c.

³⁾ B. BERGGREN, l. c.

mische Ausdehnung, obwohl durch die Oberflächenspannung längsgerichteter Druck ausgeübt wird. Also existiert während der Erhitzung eine längsgerichtete Spannung im Faden.

Ist die Temperatur des Fadens zu niedrig und die Zähigkeit zu groß, daß die Geschwindigkeit der Schrumpfung kleiner als die Geschwindigkeit der thermischen Ausdehnung ist, so beobachtet man während der Erhitzung nur die Verlängerung. Bei dieser Temperatur aber muß der Faden schrumpfen, wenn die Temperatur konstant erhalten wird. Die Bestätigung dieses Schlusses wurde schon anfangs beschrieben. Also ist es klar, daß der Schrumpfungspunkt, wie üblich, bei der Erhitzung des Fadens beobachtet wird, nicht der Punkt, bei dem die Kurve der Oberflächenspannung und die der Zähigkeit sich schneiden. Außerdem haben wir bestätigt, daß bei dem Schrumpfungspunkt zwei Bedingungen, d. h. $V_2 \cong V_1$, $2\pi r\alpha > \left(\frac{M_0}{2} + m\right)$ erfüllt werden müssen, und diese Bedingungen hängen nur von der Schrumpfungsgeschwindigkeit des Fadens ab. Also glauben wir, daß es richtig ist, die mit dem Schrumpfungspunkt zusammenhängenden Erscheinungen als ein Geschwindigkeitsproblem zu betrachten. Die Tatsache, daß die Schrumpfungspunkte in einem engen Temperaturbereiche liegen, kann man durch die mit der Temperatur rasch zunehmende Geschwindigkeit V_2 und ihre Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen leicht erklären.

Erhitzt man den Glasfaden, um seine Längenänderung zu beobachten, so wird man die folgenden 3 Fälle finden:

1. Der Faden schrumpft zur Glasperle zusammen.
2. Er verlängert sich nach der einmaligen Schrumpfung.
3. Er verlängert sich nur während der Erhitzung.

Die Bedingungen dieser 3 Fälle kann man formulieren wie folgt: Die Spannung p_0 , die am obersten Teil des Fadens ausgeübt wird, ist

$$p_0 = \frac{2\alpha}{r} - \frac{1}{\pi r^2}(M_0 + m),$$

worin M_0 das Gewicht des Fadens, und m das der Last ist. Also:

1. Sei die Beziehung $\frac{2\alpha}{r} > \frac{1}{\pi r^2}(M_0 + m)$ bis zum mobilen Zustand erfüllt, so wird der Durchmesser während der Erhitzung immer vergrößert, bis der Faden zur Perle umgeformt wird.

2. Für die Erscheinung 2 kann man folgende zwei Bedingungen aufstellen; nämlich a) sei der Temperaturkoeffizient der Oberflächen-

spannung so groß, daß bei niedriger Temperatur $\frac{2\alpha}{r} > \frac{1}{\pi r^2}(M_0 + m)$, aber bei höherer Temperatur $\frac{2\alpha}{r} < \frac{1}{\pi r^2}(M_0 + m)$ ist, so kann man den Wert derselben durch die Schrumpfungsmethode ermitteln; b) am oberen Teil des Fadens $\frac{2\alpha}{r} < \frac{1}{\pi r^2}(M_0 + m)$, daß ihr Durchmesser sich verringert. Bei dem von uns genommenen Glas ist der Temperaturkoeffizient so klein, daß es uns die Beziehung b) vermuten läßt. Bei diesem Fall kann man die Beziehung nicht mit einer einfachen mathematischen Formel ausdrücken.

3. Für die Erscheinung 3 könnte es auch zwei Bedingungen geben: a) ist die Last so schwer, daß an dem unteren Ende $\frac{2\alpha}{r} < \frac{M}{\pi r^2}$ ist, so wird man nur die Verlängerung während der Erhitzung beobachten. b) ist der Durchmesser so groß und das Gewicht so schwer, daß die Verlängerungsgeschwindigkeit an der Oberhälfte des Fadens immer größer als die Schrumpfungsgeschwindigkeit an der Unterhälfte desselben ist, so beobachtet man im ganzen nur die Verlängerung.

Zusammenfassung.

1. Systematische Versuche über die Längenänderung des Glasfadens beim Erhitzen wurden dargestellt.

2. Die Temperatur des Beginns der Schrumpfung ist von dem Durchmesser des Fadens, von der an ihm hängenden Last, und auch von der Erhitzungsgeschwindigkeit sehr abhängig.

3. Eine Methode für die Messung der Oberflächenspannung wurde dargestellt und die Resultate der Messungen wurden mitgeteilt.

4. Einige theoretische Betrachtungen über den Schrumpfungspunkt sowie über die Bedingung der Umformung des Fadens wurden angestellt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. CHIKASHIGE für seine lebhaften Anregungen zu obigen Untersuchungen unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Kioto (Japan), Universität, Institut für chemische Untersuchung.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1929.