

Über die Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels bei der Erhitzung.

VON IKUTARO SAWAI und OTOKICHI MORISAWA.

Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel.

I. Einleitung.

In bezug auf die Zustandsänderung der Blattmetalle durch Erhitzung berichtet FARADAY,¹⁾ daß sie dadurch in zahlreiche Kügelchen zerteilt werden. BELBY²⁾³⁾ hat sich eingehender mit der Änderung der Lichtdurchlässigkeit, der mikroskopischen Struktur und der Leitfähigkeit von dünnen Gold- und Silberlamellen beschäftigt, worauf GARNETT⁴⁾ seine Resultate der mathematischen Berechnung gegründet hat. Später hat TURNER⁵⁾ die Veränderung des Blattsilbers untersucht und den Einfluß des Sauerstoffs auf diese Veränderung aufgefunden. CHAPMANN und PORTER⁶⁾ trugen zur Aufklärung der Veränderung am Blattgold bei, die sie der Oberflächenspannung zuschreiben. SCHOTTKY⁷⁾ mißt die Festigkeit bei erhöhter Temperatur und berechnet den Wert der Oberflächenspannung des Blattsilbers. Trotz so vieler Untersuchungen glauben die Verfasser, daß es noch mehrere wichtige Punkte gibt, die noch nicht untersucht sind. Die vorliegende Arbeit versucht diesen Mangel zu beheben.

II. Experimenteller Teil.

1. Apparat und Methode. Die benutzte Glasscheibe war aus einem Material von der Zusammensetzung wie in Tabelle 1 angegeben, nach 5 Stunden langer Erhitzung bei 630° zeigte sie keine Veränderung.

¹⁾ M. FARADAY, *Phil. Trans.* 147 (1857), 145.

²⁾ G. T. BELBY, *Proc. Roy. Soc.* 72 (1903), 226.

³⁾ G. T. BELBY, *Phil. Mag.* 8 (1904), 258.

⁴⁾ J. M. GARNETT, *Phil. Trans.* 203 (1904), 385.

⁵⁾ T. TURNER, *Proc. Roy. Soc. A.* 81 (1908), 301.

⁶⁾ J. C. CHAPMANN, H. L. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A.* 83 (1910), 65.

⁷⁾ H. SCHOTTKY, *Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse* (1912), 32.

Tabelle 1.

SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
73,35	1,36	12,33	12,28 %

Die Glasscheibe, 2 · 2 cm breit und 3 mm dick, wurde auf einer Seite durch ammoniakalische Silbernitrat- und Roschelsalzlösung versilbert. Nach dem vollkommenen Auswaschen wurde sie zum Versuche verwendet. Die Erhitzung geschah im elektrischen Ofen entweder im CO₂- oder im Luftstrom. Im ersten Falle wurde CO₂ nach der Beschreibung in MOSER'S Reindarstellung von Gasen, S. 116, gereinigt und durch ein Kupfernetz geleitet, um die letzte Spur von Sauerstoff zu vertreiben; im zweiten Fall wurde die Luft durch

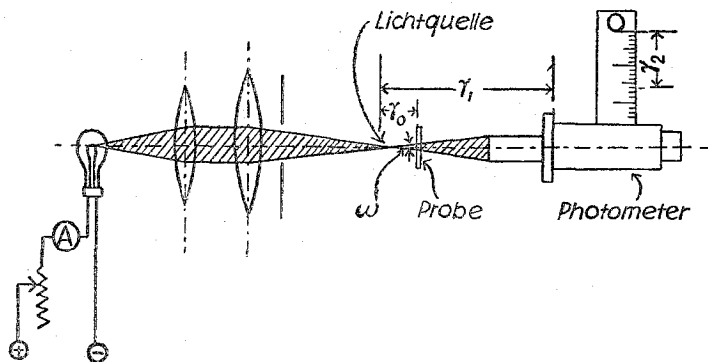


Fig. 1.

Leitung in H₂SO₄ und P₂O₅ getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde immer mittels eines Flowmessers reguliert. Die Temperatur wurde mit dem Thermoelement von Nickel-Konstantan gemessen, indem die Spitze nahe der Probe an die Ofenwand gelegt wurde. Während der Erhitzung oder Abkühlung wurde die Temperatur regulär erhalten, daß sie sich entlang derselben Temperaturkurve nur mit der maximalen Abweichung von $\pm 2,5^\circ$ erhielt, und bei der Konstanterhaltung der Temperatur wurde sie nur mit der maximalen Abweichung von $\pm 1^\circ$ stetig gehalten.

Die Messungsvorrichtung wurde aus einer Lichtquelle, zwei Linsen und einem Photometer konstruiert, wie Figur 1 zeigt.

Das Theoretische der Brechung wird durch folgendes dargestellt: Sei Φ der Lichtfluß, d. h. der von der Lichtquelle durch die Glasplatte zum Photometer gelangende Lichtstrom, I die Licht-

stärke der Lichtquelle, und ω der Raumwinkel des Lichtflusses, so wird

$$\Phi = I \cdot \omega.$$

Sei S die Flächengröße des mit dem Licht bestrahlten Glases, und r_0 die Entfernung zwischen dem Glas und der Lichtquelle, so ist unter der geeigneten Bedingung

$$\omega = S / r_0^2,$$

also

$$S = r_0^2 \cdot \Phi / I.$$

Ist der erhitzte Silberspiegel an derselben Stelle gelegen, so kann der von den gebildeten Silberkügelchen gehinderte Lichtteil bestimmt werden. Es sei $\Delta\omega'$ der von den Silberkügelchen eingeschlossene Raumwinkel und $\Delta S'$ die Flächengröße derselben, so wird der Lichtfluß Φ' , welcher zum Photometer gelangt, bestimmt wie folgt:

$$\begin{aligned} \Phi &= I \cdot (\omega - \Sigma \Delta\omega') \\ &= I \cdot (S - \Sigma \Delta S') / r_0^2. \end{aligned}$$

Weil das Silberkügelchen sehr klein ist, und das Licht sich in ω gleichmäßig ausbreitet, so erkennen wir, daß das Licht wie aus einer neuen Lichtquelle von der Lichtstärke I' kommt, die schwächer ist als I . So bekommt man

$$\Phi / I = \Phi' / I' = \omega,$$

also

$$\Phi = I^2 / I \cdot (S - \Sigma \Delta S') / r_0^2 = I \cdot S / r_0^2, (S - \Sigma \Delta S') / S = I' / I.$$

Daher haben wir beim WEBER'schen Photometer die folgende Beziehung:

$$I = C \cdot r_1^2 / r_2^2, \quad I' = C \cdot r_1'^2 / r_2'^2,$$

also

$$(S - \Sigma \Delta S') / S = r_2'^2 / r_2^2 = R,$$

wo R das Verhältnis der Flächengröße der Zwischenräume zu der des Glases, und folglich die Lichtdurchlässigkeit des erhitzten Glases bezeichnet.

2. Resultat. Die Größe der Zwischenräume ist von der Temperatur, von der Zeitdauer der Erhitzung, wie auch von der Natur der Atmosphären sehr abhängig. In der folgenden Tabelle ist das Resultat von dem Einfluß der Temperatur und der Zeitdauer bei dem im CO_2 -Strom erhitzten Spiegel von $87 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke wiedergegeben. Auf Grund dessen stellt Figur 2 die Beziehung zwischen $R \cdot 10^3$ und der Zeit, und Figur 3 die zwischen $R \cdot 10^3$ und der Temperatur graphisch dar.

Tabelle 2.

Lichtdurchlässigkeit		$R \cdot 10^3$		
Temp. in °C		630	515	400
Zeit in Min.	5	11	—	—
	30	108	21	—
	60	168	30	—
	120	528	43	15
	180	532	152	36
	300	610	224	37

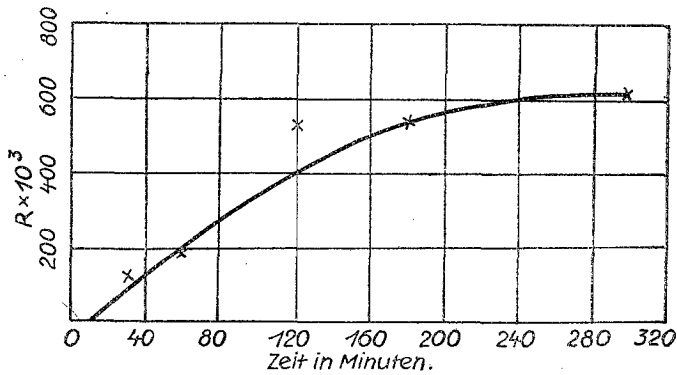


Fig. 2.

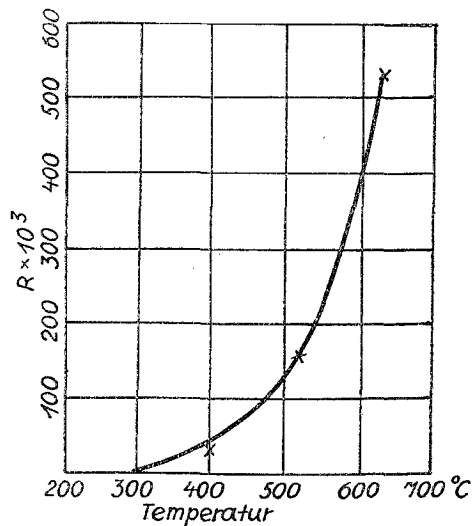


Fig. 3.

Hinsichtlich des Einflusses der Atmosphären gilt folgendes: Bei der Erhitzung im Luftstrome erscheint die Beziehung zwischen der Größe und der Dicke sehr regelmäßig. Die folgende Tabelle bietet

uns als ein Beispiel die Zahlen der Bestimmung der im Luftstrome bei 650° 30 Minuten lang erhitzten Probe.

Tabelle 3.

Dicke cm · 10 ⁻⁶	39	68	98	125
R · 10 ³	270	290	205	105

Erhitzt man bei derselben Temperatur 3 Stunden lang, so beobachteten wir, daß 25% Silber mit Gelbton ins Glas diffundierten. Im Falle der CO₂-Atmosphäre wird jedoch diese Beziehung ganz anders, und zwar wird die Bildung der Zwischenräume fast gehemmt; eine Probe, die im CO₂-Strom bei höherer Temperatur erhitzt wurde und keine Zwischenräume gab, ergab in Luft bei 400° und nur 5 Minuten langer Erhitzung so viel Zwischenräume, daß die Beziehung $R = 85 \cdot 10^3$ entsteht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtung beider Fälle der bis 515° und 30 Minuten lang erhitzten Proben nebeneinander gestellt.

Tabelle 4.

Dicke cm · 10 ⁻⁶		53	82	135
R · 10 ³	im CO ₂ -Strome	35	48	204
	im Luftstrome	542	432	275
Verhältnisse		1 : 16	1 : 9	1 : 1,2

3. Mikroskopische Untersuchung. Die Verschiedenheit zwischen in Luft und in CO₂ erhitzten Proben wird durch die folgenden Bilder, Figur 5 und 6 (Tafel 2), klar gezeigt; obwohl beide Proben bei 515° 1 Stunde lang erhitzt wurden, erscheint die eine mit Silberkügelchen (Fig. 6, Tafel 2) und die andere ohne sie (Fig. 5, Tafel 2). Zu der Vergrößerung stellt sich die mit Silberkügelchen wie in Figur 4 (Tafel 2) dar.

Die Silberkügelchen treten ganz wie amorph auf, ohne bemerkbare Kennzeichen der Rekristallisation. Sie liegen auf der sehr dünnen und verhältnismäßig breiten Silberhaut zerstreut, die am Glas noch unverändert geblieben ist. Dieser Vorgang ist sehr deutlich bemerkbar, wenn man die Probe wie in Figur 5 in Luft wieder erhitzt. Sie wird kügelchenreich, während die Haut dementsprechend abnimmt.

III. Theoretischer Teil.

Die Ursache der Schrumpfung von Silberlamellen beim Erhitzen schreibt G. TAMMANN¹⁾ der Wirkung der Oberflächenspannung zu. Die Resultate unserer Versuche können auch dadurch erklärt werden. Wenn der Silberspiegel, wie BEILBY bemerkt²⁾, aus Gruppen von Silberkristallen besteht, so kann man annehmen, daß sich jede dieser Kristallgruppen bei der Veränderung ihrer Oberflächenspannung und Festigkeit durch Steigerung der Temperatur gleichmäßig verhalten. Übersteigt die Oberflächenspannung die Festigkeit, so beginnt die Schrumpfung; und da dieses Phänomen durch Bewegung des festen Stoffs erfolgt, so ist eine beträchtlich längere Zeit nötig, um einen Stillstand zu erreichen, und zwar je höher die Temperatur ist, desto kürzer wird die Zeit, weil der Einfluß der Oberflächenspannung sich vermehrt. Es ist wohl bekannt, daß das auf dem Glas aufgelegte Blattsilber durch Erhitzung an demselben fest anhaftet. Der Anhaftungsgrad muß natürlich im Fall des Silberspiegels größer sein.

Diese Adhäsionskraft wird also eine die Schrumpfung verhindernde Wirkung ausüben, wodurch nach der Beendigung der Schrumpfung eine sehr dünne Haut von Silber noch an dem Glas haften bleiben wird. Sei diese Adhäsionskraft mit A bezeichnet, so wird die Schrumpfung unter der Bedingung $2\alpha > (f + A)$ stattfinden, aber unter der Bedingung $2\alpha < (f + A)$ nicht. Außerdem übt die Natur der Atmosphären einen großen Einfluß auf die Schrumpfung aus. Daß der Sauerstoff die Schrumpfung erleichtert, wurde schon von TURNER³⁾ und SCHOTTKY⁴⁾ beobachtet, von denen der letztere die Ursache dieser Erscheinung der Erhöhung der Oberflächenspannung und Erniedrigung der Festigkeit durch Auflösen des Sauerstoffs zuschreibt. In unserem Falle muß die Diffusion des Silbers ins Glas auch berücksichtigt werden. Die am Glas haftende Silberhaut diffundiert leicht ins Glas beim Vorhandensein von Sauerstoff, und der Teil des Spiegels, der bei der Erhitzung im CO_2 -Strom als dünne Haut am Glas haften bleibt und es für Licht undurchlässig macht, diffundiert in der O_2 -Atmosphäre beinahe ganz ins Glas, wodurch verhältnismäßig große Zwischenräume gebildet werden.

¹⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., S. 48.

²⁾ BEILBY, l. c.

³⁾ TURNER, l. c.

⁴⁾ SCHOTTKY, l. c. § α : Oberflächenspannung; f : Festigkeit.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Zustandsänderung des auf Glas niedergelegten Silberspiegels beim Erhitzen wurde studiert.

2. Auf die Größe der Zwischenräume haben die Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung, die Dicke des Spiegels, ebenso wie die Natur der Atmosphären einen beträchtlichen Einfluß.

3. Die Ursache dieser Einflüsse wurde erörtert.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. CHIKASHIGE für seine lebhaften Anregungen, Herrn Assist. Prof. H. NISCHIMURA für seine wertvollen Ratschläge und endlich Herrn K. UCHIDA für seine freundliche Hilfe bei der Aufnahme der Mikrophotos unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Kyoto, Universität, Chemisches Institut, 8. Juli 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1927.

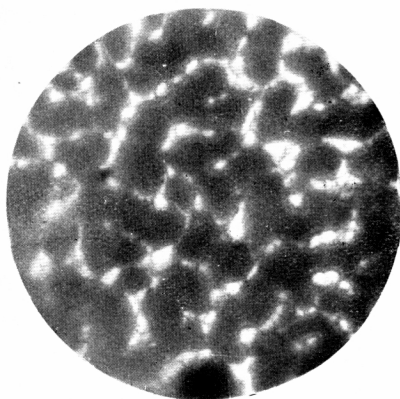


Fig. 4.
Bei 630° 5 Stunden erhitzt.
880 ×

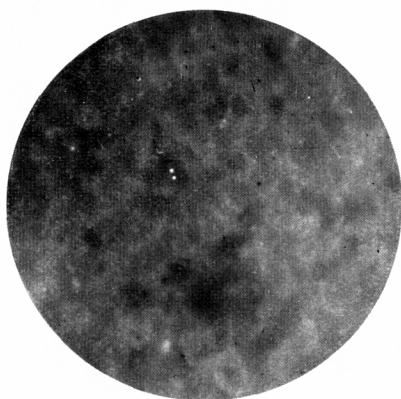


Fig. 5.
Im CO₂-Strome 515° 1 Stunde erhitzt.
430 ×

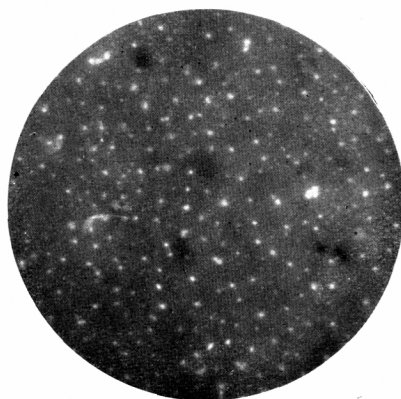


Fig. 6.
Im Luftstrome 515° 1 Stunde erhitzt.
430 ×

IKUTARO SAWAI und OTOKICHI MORISAWA.