

# Über die Möglichkeit, die Rekristallisation des Silbers durch Anfärbung mit Eisenchlorid zu verfolgen

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

## 1.

Die Verfasser hatten sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, inwieweit sich kalt bearbeitete, *harte Metalle*, färbenden Agenzien gegenüber anders verhalten als geglühte, *weiche Metalle*. Unterschiede im chemischen Verhalten waren vor allem wegen der durch die Kaltbearbeitung bewirkten *Änderung des elektro-motorischen Verhaltens* der Metalle<sup>1</sup> zu erwarten.

Erste Versuche betrafen die *Färbungsgeschwindigkeit* verschieden behandelter Kupfer- und Silberbleche *im Lüstersude*<sup>2</sup>. Sie lieferten jedoch ein negatives Ergebnis, da sich ein unterschiedliches Verhalten nicht mit Sicherheit nachweisen ließ.

Späterhin erwies sich dann die *Einwirkung von Eisenchlorid auf Silber* als eine Reaktion, die *in hohem Maße von der Vorbehandlung* des Metalls abhängig ist. Über die *Versuchsergebnisse* wird im folgenden berichtet.

## 2.

Daß *Silber* durch *Eisenchlorid* gefärbt wird, ist lange bekannt. Die älteste Angabe stammt aus dem Jahre 1828<sup>3</sup>. Auch in der Literatur über Metallfärbung finden sich kurze diesbezügliche Bemerkungen<sup>4</sup>. Schon WETZLAR gibt an, daß sich „*gefärbtes*

<sup>1</sup> G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie, 3. Aufl., S. 156.

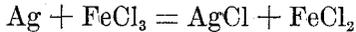
<sup>2</sup> ERNST BEUTEL, Z. ang. Chem. 26, 1913, S. 700; ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 523.

<sup>3</sup> WETZLAR; vgl. GMELIN-KRAUT, Band V/2, S. 93. Dortselbst auch weitere Literatur.

<sup>4</sup> BUCHNER, Die Metallfärbung, Berlin, Krayn, 1920, S. 306; KRAUSE, Metallfärbung, Berlin, Springer, 1920, S. 150.

*Silberchlorid*“ bildet. Eine spätere Untersuchung über die Natur der gefärbten Schichte liegt aber anscheinend nicht vor.

Man könnte zunächst vermuten, daß das, nach der Gleichung



gebildete Silberchlorid seine Färbung erst durch *Einwirkung des Lichtes* erhalte. Unsere Versuche zeigen jedoch, daß das nicht der Fall ist.

Je ein Streifen von *Silberwolzblech*<sup>5</sup> wurde durch fünf Minuten der Einwirkung einer 20%igen *Eisenchloridlösung*<sup>6</sup> ausgesetzt; u. zw. a) im Scheine einer roten *Dunkelkammerlampe*, b) bei völligem *Lichtabschluß* — wobei nur die Farbe der gebildeten Schichte nach kurzem Spülen in Wasser und Abtrocknen — mit der eines unbehandelten Bleches bei rotem Lichte verglichen wurde, und c) im *zerstreuten Tageslichte*.

Das Reaktionsprodukt war in allen Fällen genau *gleich*, nämlich *dunkelbraunveil* (schokoladenfarben) gefärbt.

Daß die Schichten tatsächlich aus *Silberchlorid* bestehen, geht aus verschiedenen, noch anzuführenden Beobachtungen hervor<sup>7</sup>.

Wurde das *Silberblech* vor der Behandlung mit Eisenchloridlösung *bis zum Schmelzen erhitzt*, so ist die *Farbe der Reaktionsschichte in auffallender Weise verändert*: das ausgeglühte Blech färbt sich sowohl im Dunkeln als im zerstreuten Lichte nur schmutzigweiß mit rötlichem Stich.

Die Frage nach der Ursache der Färbung selbst wird, da hier vor allem *die Unterschiede im Verhalten verschiedener Silberarten* zu untersuchen sind, vorläufig nicht erörtert.

### 3.

Nachdem die *Unterschiede* in bezug auf die *Anfärbbarkeit* bei den beiden extremen Zuständen, nämlich dem *geschmolzenen, regulinischen* und dem *kalt gereckten*, festgestellt waren, ergab sich die Frage nach dem *Verhalten von* verschieden hoch angelassenen und daher mehr oder weniger weitgehend erholten oder *rekristallisierten Zwischenstufen*.

*Qualitative Vorversuche* zeigten auf, daß sich die Anfärb-

<sup>5</sup> Feinsilberblech, 0·05 mm stark, bezogen von *Schering-Kahlbaum*. Diese Qualität wurde auch für alle folgenden Versuche verwendet.

<sup>6</sup> *Merck*, pro an. — Auch bei allen weiteren Versuchen wurde die Lösung 20 % ig angewendet.

<sup>7</sup> Vgl. die folgende Mitteilung.

barkeit durch Eisenchlorid in bemerkenswerter und eigenartiger Weise mit der Temperatur der vorausgehenden Erhitzung ändert.

Um *vergleichbare Ergebnisse* zu erhalten, mußte jedoch einerseits der *zeitliche Verlauf der Reaktion* verfolgt werden, andererseits die *jeweilige Färbung gekennzeichnet* werden können. Dieses gelang durch Anwendung des *Zeißschen Stufenphotometers*, jenes auf *mikrogravimetrischem Wege*.

Die Silberblechstreifen wurden vor der ersten Wägung in Alkohol und Äther und nach der Einwirkung des Eisenchlorids mehrmals in Wasser, in Alkohol und Äther gespült und mit reiner Leinwand abgetrocknet. Ein leichter brauner Belag, der sich manchmal zeigte, ließ sich durch sorgfältiges Wischen entfernen. Die Bleche wurden mit einem Silberdrahhaken in die Lösung, die sich in einem kleinen Becher befand, eingehängt.

Tafel 1.

Zeit der Einwirkung in Sekunden	Gewichtszunahme in Milligramm/dm <sup>2</sup>	
	Walzblech (Kurve I)	Bei 800° geglühtes Blech (Kurve II)
5	5.91	3.76
20	8.53	—
60	—	5.72
120	—	6.52

In Tafel 1 sind die den *Einwirkungszeiten* entsprechenden *Gewichtszunahmen* für Walzblech und für (bei 800°) geglühtes Blech, umgerechnet auf ein Quadratdezimeter Blechoberfläche<sup>8</sup>, verzeichnet.

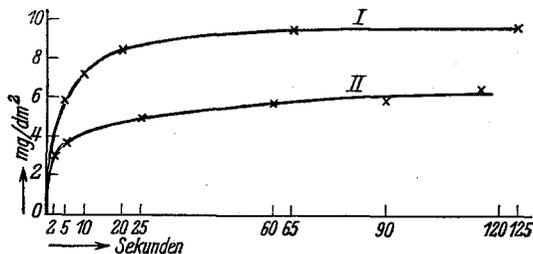


Fig. 1.

Fig. 1 stellt das *Ergebnis graphisch* dar. Man erkennt, daß die *Kurven* in beiden Fällen *ähnlich* verlaufen<sup>9</sup>, indem die *Gewichtszunahme* in den ersten Sekunden sehr rasch, später aber

<sup>8</sup> Die wirkliche Oberfläche der Bleche war 21.6 und 11.1 cm<sup>2</sup>.

<sup>9</sup> Die Kurven entsprechen weder einem parabolischen noch einem Exponentialgesetz.

nur mehr langsam fortschreitet. Dasselbe Kurvenbild ergab sich auch in allen anderen untersuchten Fällen.

Der absolute Betrag der Gewichtszunahme schwankt jedoch verhältnismäßig stark. Wenn die Bleche wiederholt kurze Zeit eingetaucht wurden, war die gesamte Gewichtsvermehrung merkwürdigerweise geringer, als wenn die Lösung die entsprechende Zeit ohne Unterbrechung einwirkte.

Mit der Zunahme des Gewichtes geht das Fortschreiten der Dunkelfärbung symbat. Die nach verschiedenen Einwirkungszeiten auftretenden Farben wurden durch Beobachtung im Stufenphotometer unter Vorschaltung der Krügerfilter gekennzeichnet. Als Vergleichsnormale diente, wie üblich, eine Barytweißplatte. Wenn auch die Streuung der photometrischen Meßwerte verhältnismäßig groß ist (Schwankungen in der Farbe und Intensität des Tageslichtes sind zum Teil ursächlich), so konnte doch zumindest die Richtung in der sich die Färbung bei einer bestimmten Versuchsreihe änderte, stets eindeutig festgelegt werden. Für Vergleichszwecke wurden in der Regel die mit dem roten Filter  $K_{II}$  oder die mit dem grünen Filter  $K_V$  erhaltenen Werte verwendet.

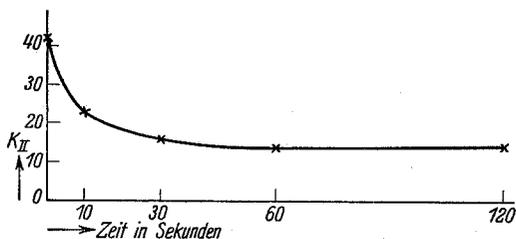


Fig. 2.

Fig. 2 stellt die Änderung der Farbe von Walzblech in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Eisenchloridlösung dar. Ein Vergleich mit Fig. 1 zeigt, daß in dem Bereich, in dem die Verdickung nur mehr langsam fortschreitet, auch die Farbe sich nicht mehr wesentlich ändert.

Es ergibt sich somit, daß eine Einwirkungszeit von fünf Minuten jedenfalls für die Erzielung vergleichbarer Werte ausreichend sein dürfte.

Um die Abhängigkeit der Färbung von der Glühtemperatur zu untersuchen, wurden Silberblechstreifen im Ausmaße von etwa  $2 \times 5$  cm jeweils  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die betreffende Temperatur gebracht<sup>10</sup>. Die Färbung erfolgte stets im Dunkeln, um eine etwaige

<sup>10</sup> Der Ofen war elektrisch geheizt.

Beeinflussung durch das Licht<sup>11</sup> auszuschalten. Vor der Einwirkung der Eisenchloridlösung wurden die Bleche mit Alkohol und Äther gereinigt.

### Versuchsreihe A.

Tafel 2 gibt einige *Ergebnisse der photometrischen Messungen* wieder.

Tafel 2.

Temperatur der Wärmebehandlung	Photometerablesungen	
	$K_{II}$	$K_V$
(Walzblech)	15	7·3
100°	10·5	7·5
200°	18·8	10·3
400°	20	12·2
600°	14·5	8·8
800°	27	18·3
960°	37	25·2

Die *einigen typischen Färbungen* entsprechenden *Remissionskurven* sind in Fig. 3 dargestellt. Man erkennt, daß sich

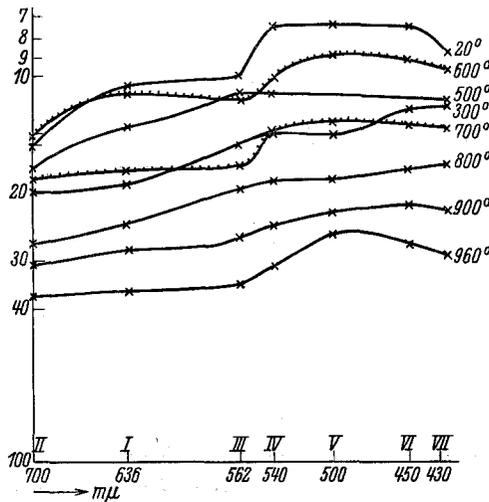


Fig. 3.

nicht nur die *Helligkeit*, sondern auch der *Farbton* mit fortschreitender Glüh-temperatur allmählich ändert<sup>12</sup>.

In Fig. 3 fällt ferner die *Reihenfolge der Kurven* auf (für Filter  $K_{II}$ : 600°, 20°, 500°, 700°, 300°, 800°, 900°, 960°).

<sup>11</sup> Vgl. die folgende Abhandlung.

<sup>12</sup> Die Ordinate ist logarithmisch geteilt, dem Ursprung entspricht der Wert 100%. Die hellste Färbung ist daher durch die unterste Kurve dargestellt.

Die Verhältnisse lassen sich noch besser überblicken, wenn man in einem *Schaubild* als *Abszisse die Glüh­temperatur* und als *Ordinate die gemessene Helligkeit* aufträgt. (Als typisch sind die

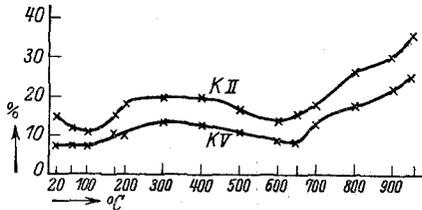


Fig. 4.

Kurven für  $K_{II}$  und für  $K_V$  wiedergegeben, Fig. 4.) Es wird dann deutlich, daß die Helligkeitskurve ein flaches Maximum bei 300 bis 400°, ein Minimum bei 600° bzw. 650° und ein nur in dem einen Falle ausgeprägtes Minimum bei 100° aufweist. Vom zweiten Minimum an bis zum Schmelzpunkt des Silbers (960·5°) steigt die Kurve stetig an.

### Versuchsreihe B.

Die *relative Gewichtszunahme der Bleche* ist, wie schon erwähnt, nicht gut reproduzierbar. Trotzdem zeigt sich, wenn man

Tafel 3.

Temperatur	Gewichtszunahme (mg)
(Walzblech)	1·697
100°	1·616
300°	1·623
500°	1·787
700°	1·090
900°	0·842

eine unter genau denselben Bedingungen durchgeführte Versuchsreihe ins Auge faßt, eine bestimmte Gesetzmäßigkeit. Die *Gewichtszunahmen der verschieden hoch erhitzten Bleche* nach zwei

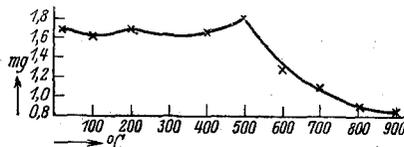


Fig. 5.

Minuten dauernder Einwirkung einer 20%igen Eisenchloridlösung, bezogen auf 1 Quadratdezimeter, in Milligrammen ist in Tafel 3 verzeichnet.

Die *graphische Darstellung* der Fig. 5 veranschaulicht, daß die relative Gewichtszunahme bis 500° annähernd dieselbe bleibt, dann aber rasch absinkt.

### Versuchsreihe C.

Durch *Anätzen der geglühten Bleche* mit verdünnter Salpetersäure (Dichte 1.33, Einwirkungsdauer etwa zwei Minuten) wird deren *Anfärbbarkeit* durch Eisenchlorid *auffallend geändert*. Der Einfluß des Ätzens ist überdies in bemerkenswerter Weise von der Glühtemperatur abhängig. Zur Ermöglichung eines unmittelbaren Vergleiches mit dem Verhalten des ungeätzten Bleches wurde stets nur eine Hälfte des Bleches mit Salpetersäure behandelt. Der größte Unterschied im Verhalten der beiden Hälften ist an dem hochgeglühten Bleche (900°) zu erkennen: die ungeätzte ist schmutzigweiß, die geätzte veil gefärbt. Auf der anderen Seite sind die Farbunterschiede bei *geätztem Walzblech* verhältnismäßig gering, doch erscheint der geätzte Teil hier deutlich heller. Merklich heller ist der geätzte Teil des auf 300° erhitzten und dann gefärbten Streifens. Das bei 800° geglühte Blech hinwieder schließt sich in seinem Verhalten dem bei 900° geglühten an. Es muß sich daher eine Temperatur finden lassen, bei der die Unterschiede zwischen der Färbung des geätzten und des ungeätzten Teiles unmerklich werden. Nach unseren Versuchen ist das bei etwa 660° der Fall.

Bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Silberwalzblech ist wahrzunehmen, daß die Oberfläche eine strahlige Pseudokristallstruktur erhält, die schon dem freien Auge erkennbar ist und etwa an Zinn-Moiré erinnert. Sie kommt anscheinend dadurch zustande, daß der Angriff der Säure von einzelnen Zentren aus einsetzt und von dort ausgehend in verschiedenen Richtungen verschieden rasch fortschreitet.

Schließlich sind noch einige *Bemerkungen über das Verhalten verschiedener Silberformen* anzufügen.

Wird ein hochgeglühtes Blech zur Hälfte kräftig abgeschmirgelt, so färbt sich der derart kalt bearbeitete Teil der Oberfläche im Gegensatz zu dem unbehandelten Teil kräftig an. Dieser Versuch zeigt, daß zwischen der *Anfärbbarkeit* und der *Kaltbearbeitung* tatsächlich ein ursächlicher Zusammenhang besteht.

Das kalt bearbeitete Silber ist aber andererseits nicht die einzige Form des Silbers, welche die starke Anfärbbarkeit zeigt, denn auch das kristalline *Silber*, das durch Reduktion von Silber-

nitratlösung mit Hydrazin gewonnen wurde, und auch *galvanisch* auf Messing *abgeschiedenes Silber* färben sich mit Eisenchlorid veil.

#### 4. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Aus den besprochenen Versuchsreihen geht hervor, daß sich *bei bestimmten Temperaturen der Wärmebehandlung das Verhalten der Silberbleche gegen Eisenchloridlösung verändert*. Diese ausgezeichneten Temperaturen (oder Temperaturgebiete) sind:

nach Versuchsreihe A	{	1. 300—400°
		2. 600—650° <sup>13</sup>
nach Versuchsreihe B		500°
nach Versuchsreihe C		660°

Im folgenden wird nun versucht, die gewonnenen Ergebnisse mit anderen über die Eigenschaftsänderungen des Silbers vorliegenden Daten in Beziehung zu setzen.

Die *Rekristallisation des Silbers* wurde von verschiedenen Autoren eingehend studiert<sup>14</sup>.

Die *untere Grenztemperatur der Rekristallisation* liegt nach GLOCKER, KAUPP und WIDMANN<sup>15</sup> bei 200°. (Röntgenographisch ermittelt.) Nach FEUSSNER<sup>15</sup> beginnt die Rekristallisation bei 250—300°. Die Korngröße wächst aber bei niederer Temperatur nur langsam. — Grobrekristallisation setzt ein: nach CREDNER bei 650—700°<sup>15</sup>, nach SAEFFTEL und SACHS bei 710—750°, nach GLOCKER, KAUPP und WIDMANN bei 750°.

Die *Rekristallisationstemperatur* hängt von geringen metallischen Beimengungen, vom Walzgrade und sogar von dem beim einzelnen Walzstich angewendeten Druck stark ab<sup>16</sup>. Außerdem ist die Glühdauer von Einfluß auf die Gefügeausbildung.

Da die Vorgeschichte des von uns verwendeten Bleches<sup>17</sup> nicht bekannt ist, lassen sich unmittelbare Vergleiche nicht an-

<sup>13</sup> Von dem Minimum bei 100° wird abgesehen, da es zu wenig gesichert ist.

<sup>14</sup> CREDNER, Z. physikal. Chem. 82, 1913, S. 457; MARK und WEISSENBERG, Ztschr. Physik 14, 1923, S. 328; GLOCKER, Ztschr. Physik 31, 1925, S. 386; GLOCKER und KAUPP, Z. Metallk. 16, 1924, S. 377; SAEFFTEL und SACHS, Z. Metallk. 17, 1925, S. 160; GLOCKER, KAUPP, WIDMANN, Z. Metallk. 19, 1927, S. 353; FEUSSNER, Z. Metallk. 19, 1927, S. 342; VON GÖLER und SACHS, Ztschr. Physik 56, 1929, 477.

<sup>15</sup> l. c.

<sup>16</sup> GLOCKER, KAUPP und WIDMANN, l. c.

<sup>17</sup> Feinsilberblech, Schering-Kahlbaum, 0.05 mm stark.

stellen. In großen Zügen dürfte aber bezüglich des Rekristallisationsvorganges Übereinstimmung herrschen.

Es liegt zunächst nahe, an einen *Zusammenhang zwischen der Größe des Kornes und der Anfärbbarkeit* durch Eisenchlorid zu denken. Das Korn des Walzbleches ist, wie GLOCKER, KAUPP und WIDMANN auf röntgenographischem Wege ermittelten, kleiner als  $0.2\mu$ , also mikroskopisch nicht mehr wahrnehmbar und schon im Gebiet der kolloiden Dimensionen gelegen. Die starke *Anfärbbarkeit* durch Eisenchlorid könnte dadurch allenfalls erklärt werden, wenn man nämlich annimmt, daß diese *der Korngröße proportional* verläuft. In Übereinstimmung damit wäre die Erscheinung, daß die Färbung sich im Gebiete der groben Rekristallisation stark aufhellt (vgl. die Zunahme der Remission in Fig. 4). Auch die Tatsache, daß die relative Gewichtszunahme, die bis  $500^\circ$  annähernd unveränderlich bleibt, in demselben Gebiete stark absinkt, kann durch die Kornvergrößerung erklärt werden.

Die *Korngrößenwirkung* allein ist aber andererseits nicht hinreichend, um das *Maximum der Helligkeit bei mittlerer Temperatur* und um das *Verhalten der mit Salpetersäure geätzten Bleche* zu erklären.

Hier muß vielmehr ein neuer Gesichtspunkt eingeschaltet werden. Dieser betrifft die *kristallographische Orientierung der Kristalliten*. Wie MARK und WEISSENBERG<sup>18</sup> zeigten und von GLOCKER<sup>18</sup> bestätigt wurde, ist die *Walztextur* des Silbers durch das Auftreten einer [112]-Richtung als Walzrichtung und von *Rhombendodekaederflächen* parallel der Walzebene gekennzeichnet. GLOCKER fand weiterhin, daß sich bei niederen Glühtemperaturen eine neue, gerichtete *Rekristallisationslage* ausbildet, indem die [112]-Richtung als Walzrichtung beibehalten bleibt, in die Walzebene aber (113)-Flächen zu liegen kommen. Von GÖLER und SACHS<sup>18</sup> wiesen die (113)-Textur an einer größeren Zahl verschieden behandelter Silberproben nach. Nach GLOCKER macht die Rekristallisationstextur bei hohen Glühtemperaturen schließlich einer *regellosen Orientierung* Platz, was von GÖLER und SACHS allerdings nicht bestätigen konnten.

Der *Anstieg der Helligkeitskurve* (Fig. 4) oberhalb  $100^\circ$ , also in einem Gebiet, in dem das Kornwachstum noch nicht wahrnehmbar ist, könnte nun mit dem Auftreten der (113)-Textur in Zusammenhang gebracht werden. Daß kristallographisch verschie-

<sup>18</sup> l. c.

denartige Flächen sich chemischen Angriffen gegenüber verschieden verhalten, ist ja eine vielfach erhärtete Tatsache<sup>19</sup>.

Auch die Tatsache, daß die *Anfärbbarkeit des Silbers durch vorhergehendes Ätzen mit Salpetersäure beeinflusst* wird, könnte in der Weise gedeutet werden, daß das Verhältnis von Flächen verschiedener Orientierung zueinander infolge einer bevorzugten Angriffsrichtung geändert wird.

Zu erklären verbliebe allerdings noch das Minimum der Helligkeitskurve bei 600—650° und der Umkehrpunkt nach Versuchsreihe C bei 660°.

Vielleicht könnte eine eingehendere metallographische Untersuchung an Hand unserer Befunde neues Material ergeben.

Analoge Versuche mit anderen Metallen sind beabsichtigt.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. *Silber* wird von *Eisenchloridlösung* je nach seiner Vorbehandlung *verschieden angefärbt*. Die Färbung beruht auf der *Bildung von Silberchlorid*. Sie erfolgt *auch bei Lichtabschluß*.

2. *Bis zum Schmelzen erhitztes Silber* färbt sich, nach dem Erkalten mit Eisenchlorid behandelt, schmutzig rötlichweiß, *Walzblech und hochgeglühtes Blech*, das kalt bearbeitet wurde, dunkelweillbraun. Die auf verschiedenen hohe Temperaturen angelassenen Walzbleche nehmen nach ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid eine Mittelstellung ein. Ein Helligkeitsmaximum liegt bei 300 bis 400°, ein Minimum bei 600—650°.

3. Die *relative Gewichtszunahme der Bleche in Eisenchloridlösung* nimmt nach dem Glühen bei Temperaturen ober 500° stark ab.

4. Vor der Behandlung mit Eisenchlorid *durch verdünnte Salpetersäure angeätzte Bleche* werden je nach der Temperatur der Wärmebehandlung dunkler oder heller gefärbt als die entsprechenden nicht geätzten Bleche.

5. Ein möglicher *Zusammenhang zwischen der Anfärbbarkeit* einerseits, *der Korngröße* und *der kristallographischen Orientierung* andererseits wird diskutiert.

<sup>19</sup> Nach TAMMANN ist bei Eisen und Kupfer die Anlaufgeschwindigkeit auf den Würfelflächen viel kleiner als auf den Oktaeder- und Dodekaederflächen; R. GLAUNER (Z. ang. Chem. 43, 1930, S. 556) fand bei Kupfereinkristallen eine starke Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Orientierung, z. B. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung das Verhältnis  $v_{111} : v_{110} = 1 : 1.5$ .