

# Über einige Eigenschaften von Silberchloridschichten, die durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Silberoberflächen gebildet wurden<sup>1</sup>

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

## 1.

*Silberchlorid*, das durch Umsetzung von Silber mit Eisenchlorid als festhaftende Oberflächenschichte gebildet wurde, zeigt ein in mancher Weise bemerkenswertes Verhalten, über das im folgenden berichtet werden soll.

Daß die Schichten, die bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Silber entstehen, tatsächlich aus Silberchlorid bestehen, wie in der vorhergehenden Mitteilung vorausgesetzt wurde, geht aus den folgenden Beobachtungen hervor:

a) Wird das mit Eisenchlorid behandelte Silber auf 455°, dem *Schmelzpunkt des Silberchlorids*<sup>2</sup>, erhitzt, so verflüssigt sich die Oberflächenschichte zu einer *pomeranzengelben Masse*. Nach dem Erkalten ist das Silber mit einer *durchscheinenden weißen Schichte* von emailartigem Aussehen überzogen.

b) Wässrige *Natriumthiosulfatlösung* und *Ammoniak* lösen die gefärbten Reaktionsschichten rasch.

c) Die Schichten sind *lichtempfindlich*; sowohl dem Tageslichte wie auch dem ultravioletten Lichte ausgesetzt, ändern sie ihre Farbe.

d) Läßt man verdünnte Salpetersäure (z. B. von der Dichte 1.33) oder auch konzentrierte Säure auf die mit Eisenchlorid behandelten Bleche einwirken, so bleiben nach mehrstündigem Angriff *dünne Häutchen* ungelöst zurück, während reines Silber, das ebenso behandelt wurde, nur einen geringfügigen Rückstand faseriger interkristalliner Substanz gibt. Stets liegen *zwei* solcher Häutchen vor, deren eines der Ober- und deren anderes der Unter-

<sup>1</sup> Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

<sup>2</sup> C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physikal. Chem. 87, 1914, S. 521.

seite des ursprünglichen Bleches entspricht. Die nach der Färbung auf  $450^\circ$  erhitzten Bleche geben durchscheinende weiße, fast glasklare Häute; die gefärbten Bleche geben Häute der betreffenden Färbung<sup>3</sup>.

## 2. Farbe der Schichten.

Die Farbe der Silberchloridschichten liegt, wie bereits gezeigt wurde<sup>1</sup>, je nach der Vorbehandlung des Silberbleches zwischen Dunkelbraunveil und Schmutzigrötlichweiß.

## 3. Verhalten beim Erwärmen.

Durch Erwärmen kann die Farbe der Schichten *in auffälliger Weise verändert* werden. Nach dem Erkalten bleibt die Verfärbung bestehen. Bei etwa  $200^\circ$  tritt zunächst ein verhältnis-

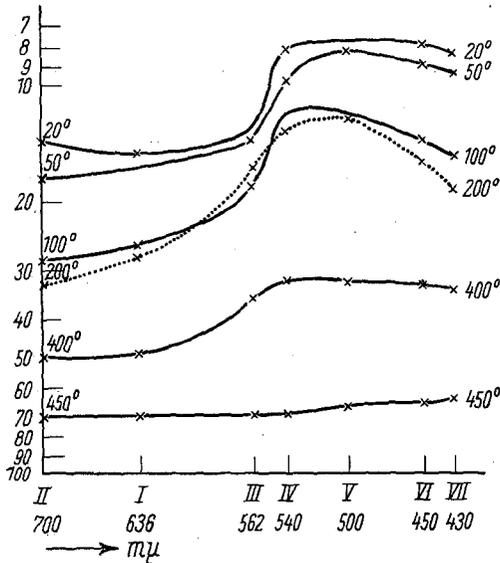


Fig. 1.

mäßig volles Rötlichveil auf (Fliederfarbe); bei weiterem Erhitzen geht dieses in Rosa über. Dadurch ist der Anschluß an die Farbe des geschmolzenen Chlorids gegeben.

Zur besseren Kennzeichnung der auftretenden Farben wurden deren *spektrale Remissionskurven* aufgenommen<sup>4</sup>, die in Fig. 1 wiedergegeben sind. Die Ordinate ist logarithmisch geteilt,

<sup>3</sup> Die Dickenmessung soll noch nachgetragen werden.

<sup>4</sup> Zeißches Stufenphotometer, Krügerfilter, Barytweiß als Vergleichsnormale.

der Ursprung entspricht dem Werte 100%. Die Kurve des gefärbten Walzbleches, das am dunkelsten erscheint, kommt demnach am höchsten zu liegen. Die unterste Kurve entspricht dem geschmolzenen Silberchlorid. Dieses läßt offenbar die gelbliche Farbe des Silbers durchscheinen. Die Erhitzungsdauer war in allen Fällen eine halbe Stunde.

Ein Unterschied zwischen den auf verschieden vorbehandeltem Silber gebildeten Schichten besteht hinsichtlich der beim Erwärmen auftretenden Farben nicht. Eine Farbänderung tritt beim Erwärmen nicht auf, wenn die Schichten vorher durch Belichtung verfärbt wurden.

#### 4. Einwirkung des Lichtes.

Die im zerstreuten Tageslichte verhältnismäßig beständigen Färbungen sind *gegen direktes Sonnenlicht* sowie gegen das *ultraviolette Licht einer Quecksilberlampe sehr empfindlich*.

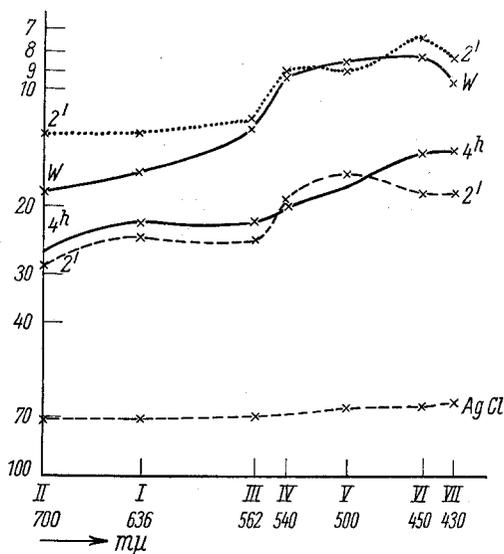


Fig. 2.

Nach kurzer Einwirkung des Lichtes wird die Farbe zunächst dunkler und erscheint veil getönt; nach längerer Bestrahlung wird sie wieder heller und sie geht schließlich in Braungelb oder ein braunstichiges Grau über, das in allen Fällen, unabhängig von der ursprünglichen Färbung, zuletzt erreicht wird<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Gewöhnlich wird angegeben, daß sich das Chlorsilber im Lichte lila, violett oder schiefergrau färbt. Vgl. z. B. DÖLTER-LEITMEIER, Handbuch der Mineralchemie, IV/3, 1931, S. 62.

Fig. 2 veranschaulicht die *Veränderung des Farbtones und der Helligkeit*. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf *gefärbtes Walzblech*, die gestrichelten auf eine *geschmolzene, weiße Silberchloridschichte*. Neben jeder Kurve ist die zugehörige Bestrahlungszeit vermerkt.

Die *Verfärbung im Lichte* ist von einer *Gewichtsabnahme* begleitet, die sich mit Hilfe der *Mikrowaage* bequem verfolgen läßt und auf der Abspaltung von Chlor beruht. Das in Freiheit gesetzte *Chlor* wurde mit Hilfe von Kaliumbromid-Fluoreszeinpapier nachgewiesen. (Jodkalistärkepapier kam wegen der photolytischen Zersetzbarkeit des Kaliumjodides nicht in Betracht.) Dieses Reagenspapier, das von GANASSINI<sup>6</sup> angegeben wurde, wird folgendermaßen bereitet: Ein Filtrierpapierstreifen wird zuerst mit Kaliumbromidlösung und, wenn diese angetrocknet ist, mit einer 0·04%igen alkoholisch-ammoniakalischen Fluoreszeinlösung getränkt. — Chlor setzt aus dem Kaliumbromid Brom in Freiheit, das seinerseits mit dem Fluoreszein unter Eosinbildung reagiert. — Nach kurzem Belichten eines gefärbten Silberblechstreifens, der sich in einer Quarzproberöhre befand, konnte an dem die Röhrenöffnung verschließenden Reagenspapier Rosafärbung wahrgenommen werden.

Die *Gewichtsveränderung während der Bestrahlung* mit dem ultravioletten Licht einer Quarzquecksilberlampe wurde durch 12 Stunden hindurch verfolgt. Das Ergebnis ist in Tafel 1 verzeichnet und in Fig. 3, *a* und *b*, graphisch dargestellt.

Tafel 1.

Zeit	Gewicht <sup>7</sup>
0	3·251
2'	3·193
10'	3·094
30'	2·966
2h	2·862
4h	2·783
12h	2·614

Das Gewicht der Silberchloridschichte betrug 4·951 mg. Die Oberfläche des Bleches war 11·66 cm<sup>2</sup>. Der Gewichtsverlust nach

<sup>6</sup> GANASSINI, Bull. chim. farm. 43, 1904, S. 153, cit. nach Chem. Centr. 1904, I. S. 1172.

<sup>7</sup> Die Zehntel und Hundertstel sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Das volle Gewicht betrug zu Beginn des Versuches 0·723251 g.

12 Stunden dauernder Bestrahlung belief sich auf 0.637 mg oder 12.8% des ursprünglichen Gewichtes der Chloridschichte. Der auf 10 cm<sup>2</sup> bezogene Gewichtsverlust ist 0.546 mg.

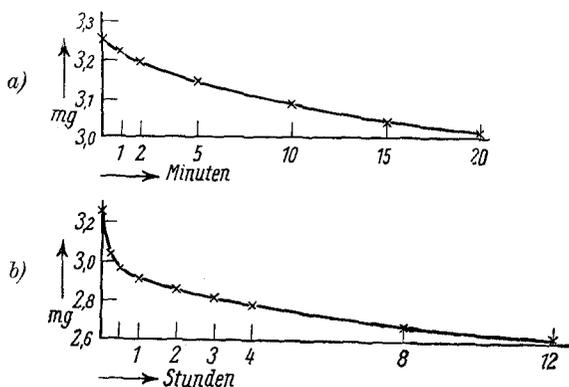


Fig. 3.

Aus Fig. 3 geht hervor, daß die *Kurve des Gewichtsverlustes* anfangs steil, später aber immer flacher verläuft. Graphische Extrapolation ergibt, daß eine Abnahme des Gewichtes um 24.74%, die der vollständigen Zersetzung des Silberchlorids entsprechen würde, erst nach mehrtägiger Bestrahlung zu erwarten wäre.

Versuche über die *Gewichtsabnahme von belichtetem Chlorsilber* hat seinerzeit auch HITCHCOCK<sup>8</sup> angestellt. Er maß an mehrere Stunden dem Licht in sehr dünner Schichte ausgesetztem Chlorsilber einen Gewichtsverlust von 8.57%. Da die Versuchsbedingungen in beiden Fällen nicht übereinstimmen, sind seine Ergebnisse mit den unseren nicht vergleichbar.

Die 12 Stunden belichtete Chlorsilberschichte hatte eine samtartig matte, hellbraunrau gefärbte Oberfläche (vgl. Fig. 2). Durch Wischen mit Leinwand konnte davon ein lockerer Belag entfernt werden. Offenbar war die oberste Schichte vermöge der Chlorabspaltung aufgelockert worden und der Belag bestand aus fein verteiltem Silber, dem ja, wie bekannt, auch die gelbe Eigenfarbe zukommt.

### 5. Reduktion zu Silber.

a) Durch *unedle Metalle* werden die *Chloridschichten* sehr

<sup>8</sup> HITCHCOCK, Sillim. Am. Journ. Sc. (3) 11, 1876, 474, cit. nach Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, II/1, S. 682.

rasch *reduziert*. Das entstehende Silber ist, wenn von gefärbtem Chlorid ausgegangen wurde, von *bräunlichgrauer* Farbe. Aus diesem Grunde eignet sich die Überführung in das Chlorid mit nachfolgender Reduktion zu Metall zur Hervorbringung einer Altsilbertönung auf neuen Silberwaren. Ein derartiges Verfahren wurde seinerzeit von dem einen von uns ausgearbeitet<sup>9)</sup>. Danach werden die Silbergegenstände kurz in eine Lösung von 1200 g Eisenchlorid/L Wasser getaucht und nach dem Spülen auf einem Messingdrahtsieb in eine verdünnte Ätznatronlösung (20 g/L) gebracht.

Die Reduktion erfolgt auch schon, wenn man das angefärbte Blech, das man mit Wasser befeuchtet hat, mit einem Zinkstreifen berührt. Der Silberüberzug fällt jedoch dann leicht ungleichmäßig und mißfarbig aus.

Eine glänzende Abscheidung, an der man übrigens deutlich die gelbe Farbe des Silbers erkennen kann, erhält man, wenn man die Chloridschichte vor der Reduktion zum Schmelzen gebracht hat.

An einem durch Eisenchlorid gefärbten Silberbleche, das durch einige Zeit mit einem Messingstreifen (trocken) in Berührung gestanden war, konnten weiße Flecken beobachtet werden, deren Bildung offenbar durch Reduktion des Chlorids zu erklären war. Diese Wahrnehmung steht im Einklang mit einer älteren Beobachtung<sup>10)</sup>, wonach Zink und Eisen Silberchlorid schon in feuchter Luft zersetzen.

b) Als *Reduktionserscheinung* kann wahrscheinlich auch das Auftreten einer bunten Farbenfolge aufgefaßt werden, die zu beobachten ist, wenn eine vorher zum Schmelzen erhitzte Silberchloridschichte rasch durch den reduzierenden Teil einer Bunsenflamme gezogen wird. Die Farben ähneln zum Teil jenen, welche die Bleche durch Erwärmen erlangen, doch tritt z. B. auch ein Messinggelb auf, das beim Erwärmen in einer neutralen Atmosphäre (Elektroofen) nie beobachtet werden konnte.

### Zusammenfassung.

1. Die *Farbe* der auf Silber gebildeten *Chloridschichten* wird beeinflusst:

<sup>9)</sup> ERNST BEUTEL, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, Braumüller, Wien, 2. Aufl. 1924, S. 77.

<sup>10)</sup> N. W. FISCHER, Pogg. Ann. 6, S. 43.

a) durch *Erwärmen* (Endstufe: weißes, geschmolzenes Silberchlorid; Zwischenstufen: rötlichveil, rosa);

b) durch *Belichtung* (Endstufe: hellbraungraues Silber; Zwischenstufe: dunkelveil);

c) durch Einwirkung *reduzierender Gase*. (messinggelb, veil, rot).

2. Durch Behandlung der Bleche mit Salpetersäure lassen sich die *Chloridhäute isolieren*. Ihre ursprüngliche Färbung bleibt dabei erhalten.

3. Der *Gewichtsverlust*, den eine auf Silber gebildete Chloridschicht nach 12stündiger Bestrahlung erlitt, betrug 12·8%.

4. Versuche über die *Reduktion der Chloridschichten zu Metall* werden mitgeteilt.