

Über Sulfidspiegel

I. Mitteilung: Bleisulfid

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1933)

I. Überblick.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Lüstersudfärbungen¹ beobachteten wir, daß sich Bleisulfid unter Umständen nicht nur auf Metalloberflächen, sondern auch auf *Glas* als zusammenhängender, je nach der Schichtdicke braun durchsichtiger oder spiegelnder Film (Spiegel) abzuschneiden vermag. Solche Filme zeigten ein in mancher Hinsicht bemerkenswertes Verhalten, indes schien ihre Entstehung zunächst mehr oder weniger ein Ergebnis des Zufalles.

Um ihre Eigenschaften untersuchen zu können, mußten Bedingungen aufgefunden werden, unter denen die Spiegelabscheidung sicher gelingt. Im Hinblick auf die bekannte beschleunigende Wirkung des Zinn-(2)-Chlorides bei der Glasversilberung², war es aussichtsreich, dieses Mittel auch im Falle der Verspiegelung mit Bleisulfid anzuwenden, und in der Tat gelang es, durch seine Anwendung festhaftende Bleisulfidschichten auf Glas niederzuschlagen.

II. Versuchsbedingungen. Die Zinnchlorürbeize.

a) Die Versuchslösung *L* enthält 124 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/\text{L}$ (= 1/2 Mol) und 38 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (= 1/10 Mol)³.

Die beiden Salze werden getrennt in je der halben Menge Wasser aufgelöst, worauf man die Bleilösung in die Thiosulfatlösung eingießt. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich, vermutlich unter Bildung der Verbindung $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ⁴ wieder auf.

¹ E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 523.

² S. zuletzt H. von WARTENBERG, Z. anorg. Chem. 190, 1930, S. 185.

³ E. BEUTEL, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung, 2. Aufl. Wien, Braumüller, 1925, S. 45.

⁴ G. VORTMANN u. C. PADBERG, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2637.

b) Die Zinn-(2)-Chloridlösung (Zinnbeize) war 0·1 prozentig und mußte stets frisch bereitet werden, da sie sich rasch veränderte. (Die anfangs typisch kolloide, trübe Lösung färbte sich mit der Zeit gelblich und ließ dann einen flockigen Niederschlag ausfallen.)

c) Als Filmunterlage dienten Objektträger der üblichen Größe (26 : 76 mm).

Sie wurden in Wasser, Alkohol und Äther gespült, getrocknet, 5 Minuten in die Zinnbeize getaucht, rasch mit destilliertem Wasser gespült und sogleich in die siedende Lösung *L* getaucht. Auf Gläsern, die nach dem Beizen getrocknet wurden, konnten gleichmäßige Filme nicht erhalten werden.

Die Geschwindigkeit der Filmbildung war verhältnismäßig gering: Bei Raumtemperatur waren Tage bis zur Ausbildung einer sattbraun durchsichtigen Schichte erforderlich, bei 100° konnte der Beginn der Abscheidung in der Regel jedoch schon nach etwa 5 Minuten an der bräunlichen Durchsichtsfarbe des Films festgestellt werden; die dicksten, nicht mehr durchsichtigen Spiegel waren nach etwa einer Stunde gebildet.

Die Zinnbeize enthält nach v. WARTENBERG (l. c.) SnO_2 -Sol, das von der Glasoberfläche adsorbiert, bei der Glasversilberung durch Adsorbierung von Silberoxyd die Silberabscheidung beschleunigt. Auf den vorliegenden Fall übertragen, kann man annehmen, daß das SnO_2 die Adsorbierung des aus der Lösung *L* zunächst kolloid entstehenden Bleisulfids bewirkt.

Einige Versuche geben über die Mengenverhältnisse bei der Adsorption des SnO_2 -Soles aus der Zinnbeize einigermaßen Aufschluß: Die Gläser wurden, nachdem sie 5 Minuten in die Zinnbeize getaucht worden waren, in Wasser, Alkohol und Äther gespült und hoch über einer Flamme getrocknet. Ihre Gewichtsveränderungen waren recht schwankend; im Mittel aus 9 Wägungen ergab sich ein Gewichtsverlust von 50 γ (= Milliontelgramm) je Objektträger, oder rund 0·15 mg/dm^2 , es ist also anzunehmen, daß das Glas von der Beize etwas angeätzt wird. Daß trotz des Gewichtsverlustes SnO_2 adsorbiert wird, ergab der positive Ausgang der Lumineszenzreaktion nach SCHMATOLLA⁵: die mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Objektträger zeigten beim Durchziehen durch eine Bunsenflamme blaue Lumineszenz.

Während die Adsorption von Zinnoxid durch Glas mit der Waage nicht nachzuweisen war, gelang es, mit ihr den Nachweis für die Adsorption des Zinnoxids durch Platinfolie zu erbringen.

⁵ O. SCHMATOLLA, Chem. Ztg. 1901, S. 468; 1930, S. 831.

Bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen⁶ ergaben sich Gewichtszunahmen von 29, 26 und 26 γ , im Mittel also 27 γ je 36 cm^2 oder 7.5 mg je m^2 . Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert größenordnungsmäßig mit den von H. v. Euler und E. G. Rudberg⁷ für die Adsorption von Silbernitrat durch Silber- und Goldblech (8.5—9 bzw. 5.5 mg/m^2) mitgeteilten übereinstimmt. Die Dicke der adsorbierten Schicht berechnet sich unter Zugrundelegung eines spezifischen Gewichtes von 7 für das SnO_2 zu etwa 1 $m\mu$, was einigen wenigen Molekellagen entsprechen dürfte.

Das Platin erlangt ebenso wie Glas durch die Zinnbeize die Fähigkeit, Bleisulfid zu adsorbieren. Während unbehandeltes Platinblech sich in der Lösung L nicht verändert⁸, es sei denn in Berührung mit einem unedlen Metalle, färbt sich das gebeizte Blech nach einigen Minuten in der siedenden Lösung gelb, dann rot, veil und nach etwa 10 Minuten glänzend blau, es treten also die Farben dünner Blättchen auf.

Durch Waschen mit Alkohol, Äther und nachfolgendem Trocknen über der Flamme wird die Wirksamkeit der Beize aufgehoben. Ob auch andere Kolloide die Adsorption von Bleisulfid durch Platin vermitteln können, wurde noch nicht untersucht, erscheint aber im Hinblick auf die Ergebnisse v. WARTENBERG⁹ bei der Glasverspiegelung möglich. Die Anfärbung des Platinbleches durch L wäre ein empfindlicher Nachweis für eine solche Adsorption.

Die Färbung von Kupfer und Messing in der Lösung L wird durch Beizen nicht beeinflusst, weil offenbar ihre Anfärbung infolge ihres elektrochemischen Verhaltens viel rascher erfolgt, als sie durch Zinnchlorür bewirkt werden könnte und bereits in wenigen Sekunden vollzogen ist.

III. Eigenschaften dünner Bleisulfidschichten.

1. Lichtabsorption.

Die braune Durchsichtsfarbe des Bleisulfids wurde schon von HENRY⁹ beobachtet, der dünne Schichten des Sulfids erhielt, als er mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Azetonitril von diesem

⁶ Die Folie wurde zwischendurch mit konz. HCl behandelt, in Wasser, Alkohol und Äther gespült und gegläht.

⁷ H. v. EULER u. E. G. RUDBERG, Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 446.

⁸ E. BEUTEL, Z. ang. Chem. 26, 1913, S. 700.

⁹ L. HENRY, Ber. D. ch. G. 1870, S. 353.

Gase dadurch befreite, daß er es mit Bleioxyd und Natronlauge behandelte.

Um die Farbe zu kennzeichnen und um ihre etwaige Abhängigkeit von der Schichtdicke festzustellen, nahmen wir die vollständigen Absorptionskurven einer Reihe von Bleisulfidfilmen wachsender Dicke mit Hilfe des PULFRICH-Photometers von Zeiß auf. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als

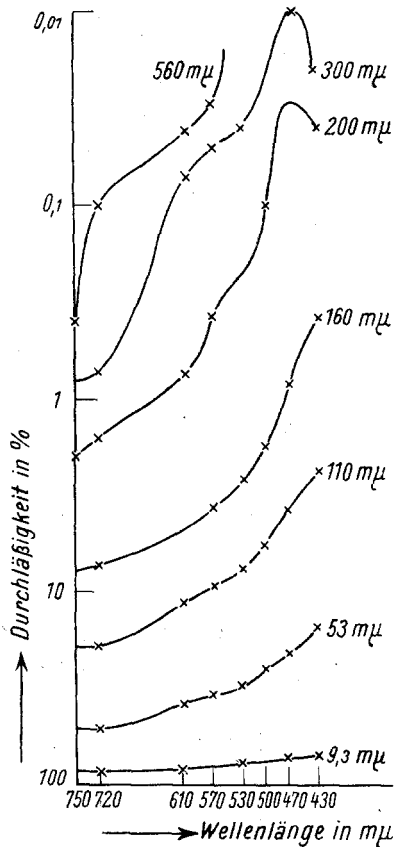


Fig. 1.

Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Logarithmen der Durchlässigkeit aufgetragen. Bei jeder Kurve ist die zugehörige Schichtdicke in Millimikron vermerkt.

Als Lichtquelle diente die Zeißsche Stupholampe. Die Absorptionsmessungen wurden an beiderseitig mit Bleisulfid überzogenen Objektträgern vorgenommen, die Ermittlung der Schicht-

dicke geschah durch Wägung. Zum Ablösen des Bleisulfids diente konzentrierte Salpetersäure.

Bei den dünnsten Schichten (Bildungszeiten kürzer als 5 Minuten) ließen sich trotz einiger Vorsichtsmaßregeln die Schichtdicke und das Absorptionsvermögen nicht mehr zuverlässig bestimmen, da geringe Verunreinigungen (vermutlich Bleiverbindungen, die beim Spülen in Wasser ausfallen) sich störend geltend machten.

Schon mit dem unbewaffneten Auge ist festzustellen, daß sich die Durchsichtsfarbe mit zunehmender Schichtdicke von „Gelbbraun“ nach „Rotbraun“ verschiebt. Diese allmähliche Änderung in der spektralen Verteilung des durchgelassenen Lichtes ist quantitativ durch die Kurven der Fig. 1 ausgedrückt.

Im Vergleich zu den Farbänderungen, die bei dünnen Metallschichten auftreten (z. B. bei Silber: gelblich, rötlich, veil, blau)¹⁰, sind die an Bleisulfid beobachteten Änderungen gering, womit die

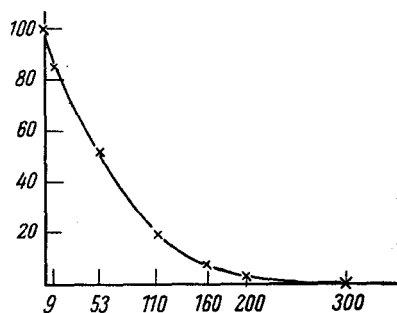


Fig. 2.

Tatsache in Einklang steht, daß kolloides Bleisulfid nur mit brauner Durchsichtsfarbe bekannt ist¹¹, während man Silbersole aller oben angeführten Farben herstellen kann. Die lichtdurchlässigen Bleisulfid- und Silberschichten zeigen eben, ihren Dimensionen entsprechend, das Verhalten kolloider Zerteilungen. Auf die disperse Struktur der Bleisulfidspiegel wird später noch zurückzukommen sein.

Auch die dicksten, nach unserem Verfahren herstellbaren Bleisulfidschichten sind noch für rotes Licht etwas durchlässig. Immerhin dürfte die Grenze der Durchlässigkeit hart bei 560 $m\mu$ liegen. Da für Silber als Grenzwert der Durchlässigkeit 90 bis

¹⁰ Vgl. z. B. COPER, FROMMER, ZOCHER, Z. Elektrochem. 37, 1931, S. 573.

¹¹ Über die Darstellung von kolloidem Bleisulfid vgl. Wo. OSTWALD, Praktikum der Kolloidchemie, 1923, S. 19, und C. WINSSINGER, Bull. soc. chim. Paris 49, 1888, S. 452, cit. nach Chem. Centr. 1888, S. 572.

112 $m\mu$, für Gold 160 $m\mu$ angegeben werden¹², ist Bleiglanz demnach noch in dickerer Schichte lichtdurchlässig, als es diese Metalle sind.

Die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Schichtdicke ist in Fig. 2 (für $\lambda = 740 m\mu$) dargestellt. Die erhaltene Kurve ist recht ähnlich den für Gold und Silber angegebenen¹³.

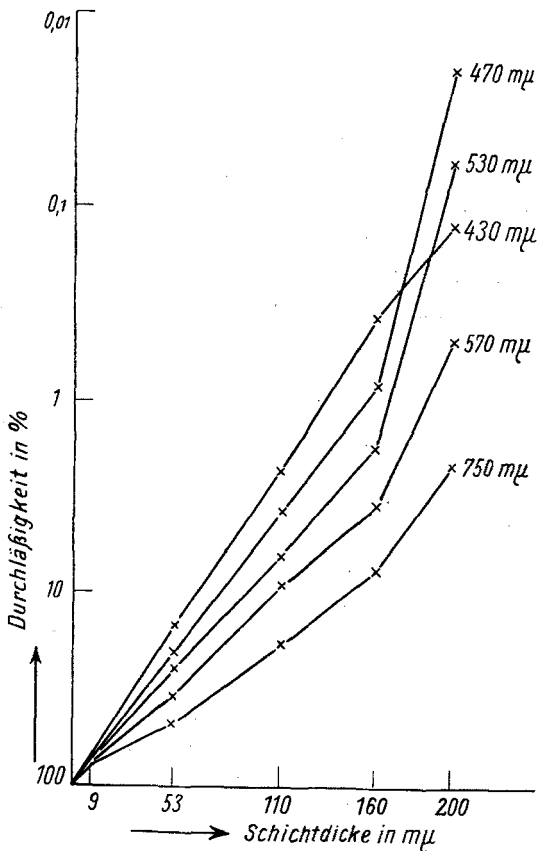


Fig. 3.

Trägt man, wie es in Fig. 3 durchgeführt wurde, als Ordinaten die Logarithmen der Durchlässigkeit und als Abszissen die Schichtdicken auf, so erhält man Kurven, die bis zu 160 $m\mu$ annähernd linear verlaufen. (Die Abweichungen von den Geraden sind besonders gering für veiles und blaues, erheblicher für gelbes

¹² Nach Wo. OSTWALD, Licht und Farbe in Kolloiden, Dresden und Leipzig, Steinkopff 1924, S. 458.

¹³ Nach Wo. OSTWALD, ebenda, S. 324.

und rotes Licht.) Man kann daraus den Schluß ziehen, daß das Lambert-Beersche Gesetz, das eine logarithmische Abhängigkeit der beiden Größen fordert, in dem angegebenen Bereiche erfüllt ist. [Für dünne Silber- und Goldschichten wurde der entsprechende Nachweis (bis zu etwa 100 $m\mu$) von E. HAGEN und H. RUBENS¹⁴ erbracht.] In dickeren Schichten sind wie bei Silber und Gold, so auch bei Bleiglanz die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sehr erheblich.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß auf Metall niedergeschlagene dünne Bleisulfidfilme lebhafte Interferenzfarben zeigen, die aber nicht ganz mit der Newtonschen Farbenskala übereinstimmen, sollte die Dicke solcher Schichten bestimmt und mit der durchsichtiger Filme auf Glas verglichen werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Stück Platinblech mit Kupferkontakt im Lüstersude bis zum Erscheinen der gewünschten Farbe erhitzt, nach dem Spülen und Trocknen auf der Mikrowaage gewogen, mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, gewaschen, geglüht und abermals gewogen.

Aus den Wägungen ergaben sich durch Rechnung die folgenden Schichtdicken für die verschiedenfarbigen Filme:

1. Gelb: 12·4 $m\mu$,
2. Rotveil: 28·9 $m\mu$,
3. Blau: 37 (39) $m\mu$,
4. Stahlgrau: 95 $m\mu$.

Auf das glänzende Stahlgrau (4) folgen noch rot- und bläulichige Töne, die auf Platin aber nur undeutlich zu erkennen sind. Nach der Newtonschen Skala¹⁵ sollten auf Blau unmittelbar Gelb und hierauf noch weitere Farben einschließlich Grün folgen, was hier aber nicht zutrifft. Diese Abweichungen können dadurch erklärt werden, daß die selektive Absorption des Bleisulfids, wie Fig. 1 zeigt, oberhalb 95 $m\mu$ schon sehr ausgeprägt ist.

Der dünnste Bleisulfidfilm, der sich auf Platin an der Interferenz des Lichtes erkennen läßt, enthält etwa 40 Molekellagen.

Versucht man die Schichtdicke aus der Interferenzfarbe abzuleiten, indem man die Dicke der betreffenden Luftschichte durch den Brechungsindex des Bleiglanzes¹⁶ dividiert, so erhält man viel größere Werte, als sie

¹⁴ E. HAGEN u. H. RUBENS, Ann. Physik, 8, 1902, S. 432; vgl. Wo. OSTWALD, l. c.

¹⁵ Vgl. die Farbbezeichnungen nach A. ROLLET in MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, 1909, Band II, S. 744.

¹⁶ Nach J. ZAHRADNICEK, Ztschr. Physik, 65, 1930, S. 814: 3·33.

durch Wägung ermittelt wurden (45, 83 und 108 $m\mu$ gegen 12·4, 29 und 37 $m\mu$).

Der Grund für die mangelnde Übereinstimmung kann einstweilen nicht angegeben werden, man wird aber dem mit der Mikrowaage gewonnenen Werte größeres Vertrauen schenken können.

2. Reflexion.

Zur Beobachtung des Reflexionsvermögens der Bleisulfidfilme wurden zunächst Objektträger verwendet, die nur einseitig mit dem Film überzogen waren. Dabei wurde stets das direkt gespiegelte Licht betrachtet, da die Farben, durch das Glas gesehen, unter Umständen erheblich verändert erscheinen. Von den dünnsten Schichten abgesehen, erwies es sich alsbald als einerlei, ob die Gläser einseitig oder beiderseitig verspiegelt waren.

Das relative Reflexionsvermögen der Filme wurde mit Hilfe des PULFRICH-Photometers bestimmt, wobei als Bezugsnormale der dem Instrumente beigegebene Silberspiegel diente, der dieselbe Stellung wie bei den Absorptionsmessungen hatte. Der mit Bleisulfid überzogene Objektträger wurde, mit mattem, schwarzem Papier unterlegt, durch eine Feder an den Spiegel angedrückt. Der Objektträger selbst hatte unter den obigen Versuchsbedingungen ein Reflexionsvermögen von 8·8%.

An den dünnsten der untersuchten Schichten konnte eine geringe Verminderung der Reflexion deutlich festgestellt werden, worauf aber ein rascher, für alle Wellenlängen annähernd gleicher Anstieg folgte. Bei einer Schichtdicke von 40 $m\mu$ war die Reflexionsfarbe der Filme schwach *bläulichsilbrig*; bei etwa 55 $m\mu$ *glänzend silberweiß*, ihr Reflexionsvermögen erreichte den Wert von 35%. Mit wachsender Schichtdicke war das reflektierte Licht von nun ab deutlich gefärbt, u. zw. *bräunlich* bei 80 $m\mu$, *rötlich* bei 100 $m\mu$ und *bläulich* bei 130 $m\mu$. Dementsprechend stieg das Reflexionsvermögen für die betreffenden Farben stark an; es erreichte z. B. für $\lambda = 750 m\mu$ 70%. An den dicksten Spiegeln, die erhalten werden konnten, war jedoch wieder ein Abfall der Reflexion zu beobachten. In der nachfolgenden Tafel sind die beobachteten Schichtdicken den aus der Interferenzfarbe berechneten gegenübergestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die beobachteten Farben als Interferenzfarben aufgefaßt werden können. Ist obige Zuordnung berechtigt, so ist die Übereinstimmung der Werte wesentlich besser als bei den auf Platin niedergeschlagenen Schich-

Tafel 1.

Farbe	beobachtet	berechnet
hellavendelgrau . . .	40	34·3
strohgelb	—	44·4
silberweiß	55	—
braungelb	80	47·5
rot	95	73·7
violett	—	83
himmelblau (II) . . .	130	108
gelb	—	130
rot	—	148
blaugrün (II)	—	182

ten. Das Ausbleiben einzelner Farben (in der Tafel nicht angegeben) und die Abweichungen in den Zahlenwerten lassen sich durch die selektive Absorption des Bleisulfids und dessen Dispersion erklären.

3. Struktur der Schichten.

Mikroskopisch sind die Bleisulfidfilme auch bei stärkster Vergrößerung nicht aufzulösen. Im Hinblick auf die Untersuchungen

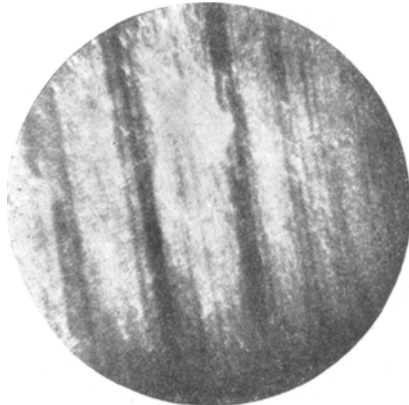


Fig. 4.

KOHLSCHÜTTER¹⁷ an Silberspiegeln war aber zu erwarten, daß man mit Hilfe des Ultramikroskopes eine Auflösung erzielen würde,

¹⁷ V. KOHLSCHÜTTER, Liebigs Ann. 387, 1912, S. 124.

was sich auch bestätigte. Wir arbeiteten mit einem Spiegelkondensator der Firma Reichert (Wien). Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Ein geschliffener, 1 mm dicker Objektträger wurde beiderseitig mit einer dünnen Sulfidschicht überzogen, die auf der Rückseite zur Gänze, auf der Vorderseite zur Hälfte durch Wischen entfernt wurde. An den Rändern der Schichte, deren Dicke 30 μ betrug, entstanden dabei feine Streifen, die leichter aufzulösen waren als die zusammenhängende Schichte, da sie nicht so sehr überstrahlt waren als diese. An manchen Stellen hoben sich parallele Schnüre einzelner, helleuchtender Submikronen deutlich vom Dunkelfelde ab; breitere Streifen waren von zahlreichen, dicht aneinandergereihten Submikronen erfüllt. Fig. 4 gibt eine ultramikroskopische Aufnahme wieder.

4. Haftfestigkeit.

Im frischen und noch feuchten Zustande lassen sich die Bleisulfidfilme leicht abwischen, sind sie aber angetrocknet, so ist ihre Haftfestigkeit unter Umständen recht erheblich. Sie lassen sich dann mit einem Tuche polieren und halten auch viel schärferer Beanspruchung stand, z. B. konnte ein Holzklotz, auf dessen beledeter Grundfläche Tripel- oder Eisenoxyd mit Talg aufgetragen war, hundertmal über einen solchen Spiegel geführt werden, ohne daß dieser Schaden litt.

Die an dickeren Filmen manchmal auftretende Neigung zum Abblättern konnte mit der fortschreitenden Zersetzung der Lösung *L* in Zusammenhang gebracht werden; sie tritt bei Spiegeln, die mit frisch bereiteten Lösungen hergestellt wurden, nicht auf. Das Abblättern schlechter Spiegel wird durch die Ausbildung feiner Sprünge, die ein eigenartiges Netzwerk bilden, eingeleitet. Vielleicht ist die Abnahme des Reflexionsvermögens bei den dicksten Filmen, die früher erwähnt wurde, auf eine Vorstufe des Abschuppens zurückzuführen.

5. Chemisches Verhalten.

Von konzentrierter *Salpetersäure* werden die Spiegel, wie schon erwähnt, rasch angegriffen, wobei ein lockerer weißer Belag zurückbleibt.

Verdünntes *Wasserstoffsperoxyd* (z. B. eine 3%ige Lösung) bleicht die Filme in kurzer Zeit, indem es das Bleisulfid in Sulfat überführt. In der Sulfatschichte lassen sich bei starker Vergröße-

rung kleine Kriställchen erkennen, die zu Drusen vereinigt sind; auch zeigt sie, von einer gewissen Dicke an, blasse Interferenzfarbenfolgen. Durch Räuchern mit Schwefelammon wird die ursprüngliche braune Durchsichtsfarbe wieder hervorgerufen. Färbt man ein Platinblech in der Lösung *L* an und bringt es dann in Wasserstoffsuperoxydlösung, so verschwindet die Färbung augenblicklich; das Blech erscheint blank. Hält man es aber über Schwefelammon, so bildet sich wieder die ursprüngliche Anlauf-farbe, wenn auch getrübt, zurück. Diese Erscheinung beruht darauf, daß das Bleisulfat einen geringeren Brechungsindex besitzt (1·9) als Bleiglanz (3·33) und daher erst in dickerer Schichte als dieses Interferenzfarben gibt.

Auch durch *Erhitzen* über einer Flamme kann man dünne Bleisulfidspiegel ausbleichen.

IV. Zusammenfassung.

1. Eine kochende Natrium-Blei-Thiosulfat-Lösung scheidet auf Glas, das mit verdünnter Zinnchlorürlösung gebeizt wurde, Bleisulfid in zusammenhängender, festhaftender Schichte ab.

2. Auch Platin wird durch Behandlung mit Zinnchlorürlösung zur Abscheidung von Bleisulfid befähigt, was sich an dem Auftreten von Interferenzfarben zu erkennen gibt. Pro Quadratmeter werden 7·5 mg SnO₂ vom Platin adsorbiert.

3. Bleisulfid ist in dünner Schichte mit gelb- bis rotbrauner Farbe durchsichtig. Die Grenze der Lichtdurchlässigkeit liegt bei etwa 560 m μ . Das Lambert-Beersche Gesetz ist für Schichten, die weniger als 160 m μ dick sind, gültig.

4. Abweichungen der Interferenzfarbenfolgen dünner Bleisulfidschichten von der NEWTONSCHEN Skala sind durch die selektive Lichtabsorption des Bleisulfids zu erklären.

5. Die auf Glas niedergeschlagenen Schichten erscheinen bei 55 m μ Dicke spiegelnd silberweiß, in dickeren Schichten rötlich und bläulich.

6. Die Bleisulfidschichten erweisen sich bei der ultramikroskopischen Untersuchung als kolloiddispers.

7. Mit Wasserstoffsuperoxyd lassen sie sich ausbleichen und mit Schwefelammon wieder hervorrufen.

Zum Schlusse sei noch angeführt, daß in ähnlicher Weise wie das Bleisulfid auch die Sulfide des *Silbers*, *Kupfers* und *Wismuts* niedergeschlagen werden konnten, was den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden soll.