Über Bildungsformen des Silbers;

von *Volkmar Kohlschütter.*

[Erste Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem anorgan. Laboratorium der Universität Bern.]

(Eingelaufen am 8. Oktober 1911.)

Vorbemerkung.

Viele feste Körper entstehen je nach den Umständen in besonderen Formen, die sich ohne weiteres durch Aussehen und Verhalten unterscheiden, ohne daß die Verschiedenheiten auf eine bestimmte physikalische oder chemische Isomerie zurückführbar sind. Die Erscheinung tritt bei einfachen und zusammengesetzten Stoffen auf und ist auch nicht auf amorphe beschränkt, obwohl begreiflicherweise bei diesen die Möglichkeiten verschiedenartiger Bildungen zahlreicher sind als bei kristallisierten.

Stellt man sich auf den Standpunkt, von dem aus wohl gelegentlich versucht wird, das Gebiet der Chemie gegen Nachbarwissenschaften abzugrenzen, und sagt, daß die Chemie die Materie losgelöst von aller zufälligen Form zu betrachten habe, so wird man vielleicht die Beschäftigung mit besonderen „Bildungsformen“ nicht als eine eigentlich chemische Angelegenheit betrachten wollen. Jedoch kann nicht übersehen werden, daß Bildungsform und Bildungsvorgang häufig in Zusammenhang miteinander stehen, dieselbe Reaktion einen Stoff immer in derselben charakteristischen Gestalt liefert, während ihm eine andere auch eine andere, aber ebenfalls charakteristische Form erteilt.

Bildungsformen sind danach kaum „zufällige“ Formen im Sinne jener Definition, und wo Verschiedenheiten natürlicher Formen mit bestimmten Bildungsvorgängen verknüpft sind, ohne daß ein eigentlicher Isomerie-

fall konstruierbar ist, taucht die Frage nach dem ursächlichen Zusammenhang auf. Die allgemeine Methode zu ihrer Beantwortung wird sein: zu ermitteln, worin die Verschiedenheiten bestehen, d. h. welche Eigenschaften oder Gruppen von Eigenschaften Abweichungen von dem in den Konstanten eines Stoffes fixierten Verhalten zeigen, und den Einfluß des Darstellungsverfahrens auf die Form des Produktes auf definierte Faktoren zurückzuleiten.

Einen besonderen Antrieb erhalten derartige Untersuchungen durch die Erwägung, daß man, indem man einen Stoff auf seinem Wege vom allgemein chemischen Zustand zur Form, in der er uns entgegentritt, verfolgt, notwendig nicht nur prinzipielle Dinge im Wesen des festen Zustandes, sondern auch Elemente der Morphologie natürlicher Bildungen berühren muß.

Das Material, das für solche Untersuchungen zur Verfügung steht, ist von großer Mannigfaltigkeit, denn jeder experimentierende Chemiker weiß Beispiele aufzuzählen, in denen die Art der Darstellung am Aussehen des Produkts sofort erkennbar ist. In vielen Fällen liegt die Ursache der Unterschiede sicherlich im molekularen Gebiet, und die Eigenart des Stoffes wird die ausschlaggebende Rolle spielen, in anderen überwiegen die durch die Art des chemischen Vorgangs bedingten physikalischen Umstände die rein stofflichen Faktoren. Der Einzelfall wird dann mehr oder minder zum Typus, und die Auswahl braucht nur unter dem Gesichtspunkt experimenteller Zugänglichkeit zu erfolgen.

Allgemein bekannte Tatsachen sowie zufällige Vertrautheit mit dem Äußerlichen einschlägiger Erscheinungen ließen mich versuchen, an Bildungsformen des *Silbers* das Ineinandergreifen der verschiedenartigen formgebenden Faktoren aufzudecken. Das elementare Silber zeigt eine ausgeprägte Fähigkeit, in mannigfaltigen Formen zu erscheinen; sie ist die Ursache, daß schon oft besondere allotrope Modifikationen aufgestellt wurden, während

Cohen¹⁾ dargelegt hat, daß eine Allotropie, gekennzeichnet durch verschiedenen Energiegehalt unterscheidbarer Arten, bei ihm nicht besteht.

Über das Spiegelsilber.

von V. Kohlschütter und Emilie Fischmann.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. — I. **Die Vorgänge der Silberspiegelbildung.** 1. *Die chemischen Vorgänge.* 1. Die Reduktionsmittel. 2. Die Silberlösungen. 3. Die Reduktionsgemische. 2. *Die Bedingungen der Spiegelbildung.* Empirisches über Spiegelbildung. 3. *Die Ursachen der Spiegelbildung.* 1. Die Reduktionspotentiale. 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit. — Einfluß der Gefäßwände. — 3. Bevorzugung der Grenzfläche bei der Silberablagerung. — Die Adsorption an den Grenzflächen. 4. Wirkung von Fremdstoffen auf die Form der Silberabscheidung. — Die chemische Einheitlichkeit des Spiegelsilbers.

II. **Eigenschaften und Verhalten des Spiegelsilbers.** 1. Mikroskopisches und ultramikroskopisches Aussehen. — 2. Verhalten gegen Elektrolyte. — 3. Die physikalische Einheitlichkeit des Spiegelsilbers. — 4. Das metallische Leitvermögen.

III. **Die Natur des Spiegelsilbers.**

Einleitung.

Unter den eigenartigen Formen, in denen das metallische Silber bei der Abscheidung aus Verbindungen auftreten kann, bietet das „Spiegelsilber“ einen besonders anschaulichen Fall, in dem Bildungsform und Bildungsvorgang in engem Zusammenhang stehen.

Seit langem ist bekannt, daß Silber durch Reduktion gelöster Verbindungen, statt, wie zumeist, als Pulver und ohne äußeres Kennzeichen seiner metallischen Natur, unter gewissen Umständen mit charakteristischen physikalischen Eigenschaften des kohärenten Metalls erhalten werden kann, ebenso auch, daß *bestimmten Reduktionsmitteln* die Fähigkeit zukommt, das Metall in dieser Gestalt zu liefern.²⁾

¹⁾ Zeitschrift f. Elektroch. 12, 589 (1906).

²⁾ Bereits im Handwörterbuch der Chemie [herausgeg. von Liebig, Poggendorff, Wöhler, 1, 184 (1842)] wird die Fähig-