

ist eine Parallele zur Verhinderung der Entwicklung von Mikroorganismen durch die gleiche Maßnahme. Auch die bekannte Sprengwirkung des Rostes an Eisenkonstruktionen, wie in Tafel III, 9 dargestellt, läßt sich durch den Turgordruck der Zellen erklären, wenn man annimmt, daß Rost ein Organismus sei.

V. Zusammenfassung.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, daß beim Rosten von technischem Eisen in salpetersäurehaltiger Luft Formen entstehen,

welche Ähnlichkeit mit organismischen Formen haben und deren chemisches und biologisches Verhalten auf das Vorhandensein organischer Substanz hinweist. Ebenso zeigt der gewöhnliche in lufthaltigem Wasser entstehende Rost sowohl morphologisch wie chemisch Kennzeichen von Organismen. Damit sind Fragen von hoher biologischer Bedeutung gestellt, deren Lösung vielleicht zu bedeutsamen Erkenntnissen des Zusammenhanges zwischen dem Organischen und dem Unorganischen führen wird.

Bemerkungen über die Entstehung des Haarsilbers und ähnlicher Bildungsformen.

Von Karl Söllner.

(Eingegangen am 11. Dezember 1931.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Als Haar- Draht- oder Moossilber bezeichnet man die vielfach natürlich vorkommenden Haar- und fadenförmigen Gebilde aus metallischem Silber. Sie finden sich fast stets aufgewachsen auf Silbersulfid und bilden auf diesem dünne, oft viele Zentimeter lange, häufig gewundene und miteinander verflochtene, haar-, faden- und drahtartige Gebilde. Ganz ähnliche Gebilde kann man auch im Laboratorium herstellen: Hält man Silbersulfid mehrere Stunden oder Tage lang bei erhöhter Temperatur (etwa bei 250—600° C), so bildet sich allmählich eine große Anzahl dünner, haarförmiger Silberkristallite, die aus der Oberfläche herauszuwachsen scheinen, ganz wie beim natürlichen Haarsilber. Sehr beschleunigt wird diese Bildung durch die Anwesenheit von Gasen, die mit dem Sulfid reagieren, wie Luft, Wasserdampf, Sauerstoff oder Wasserstoff. Überhaupt wirken alle Faktoren, welche die Dissoziation des Silbersulfids weiterzutreiben geeignet sind, wie die oben erwähnten Gase, fördernd auf die Bildung des Haarsilbers. Darauf beruht auch die Wirkung von anwesendem Kupfer, da dieses Schwefel erheblich stärker bindet als Silber.

In ganz ähnlicher Weise erfolgt die Bildung von Kupfer aus Kupfersulfid, ebenso die von Silber aus Silberselenid bzw. Silbertellurid, die Bildung silberhaltigen Goldes aus entsprechenden etwas silberhaltigen Seleniden und Telluriden. Freilich erfolgt die Bildung von Kupfer und Gold nicht annähernd so rasch, wie die des Silbers aus den Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Eine Abbildung einer recht charakterisierten Bildungsform von Haarsilber findet man in einer Arbeit von Kohlschütter¹⁾.

Betreffs der Literatur sei auf die bequem zugängliche Arbeit von Kohlschütter und Eydmann²⁾ sowie auf eine kürzlich erschienene Untersuchung von Schenck, Fricke und Brinkmann³⁾ hingewiesen, doch möchte ich mich der von den letztgenannten Autoren bevorzugten thermoelektrischen Erklärungsweise nicht anschließen. Die mineralogische Literatur weist eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen über die Haarsilberbildung auf; erwähnt sei eine Arbeit von Mügge⁴⁾ sowie die besonders umfassenden und sorgfältigen Arbeiten von Beutell⁵⁾. Eine kurze Inhaltsangabe dieser Arbeit findet man in der genannten Abhandlung von Schenck, Fricke und Brinkmann.

Die Entstehung des Haarsilbers und ähnlicher Gebilde ist zur Zeit keineswegs restlos geklärt. Fast alle Autoren, die die Haarsilberbildung untersucht haben, geben ihrer Verwunderung Ausdruck über die beträchtlichen Wanderungen, die dabei von den Silbermolekeln ausgeführt werden, und versuchen dies auf die verschiedenartigste Weise zu erklären.

¹⁾ Koll.-Ztschr. 50, 4 (1930).

²⁾ Kohlschütter und Eydmann, Liebigs Ann. 390, 340 (1912).

³⁾ Schenck, Fricke und Brinkmann, Ztschr. f. physik. Chem. 139, (Haber-Band), 32 (1928.)

⁴⁾ Mügge, Göttinger Nachrichten 1913, 1.

⁵⁾ Beutell, Zbl. Min. usw. 1916, 433; 1919, 14.

So sagt schon im Jahre 1843 G. Bischoff⁶⁾: „Nicht bloß also wird Zersetzung des Schwefelsilbers bewirkt, sondern das reduzierte Silber effloresziert aus der Masse und bildet jene Gestalten. Ein abermaliges merkwürdiges Beispiel, daß noch im festen Zustande der Körper eine Beweglichkeit der kleinsten Teilchen stattfindet, wenn nur eine mäßige Wärme wirkt.“ Kohlschütter und Eydmann⁷⁾ sagen: „Das Metall befindet sich im Augenblick, wo es aus der Verbindung austritt, noch in einem dem molekularen Zerteilungsgrad des Dampfes entsprechenden intermediären Zustande, in dem es gewissermaßen gasförmig ist, ohne die entsprechende Temperatur zu haben. . .“ Da der Sulfiddampf für gewöhnlich offenbar“ (?) „nur eine sehr dünne Schicht über dem festen Material bildet, so wird die Abscheidung weiteren Silbers unter dem zuerst abgesetzten Teilchen erfolgen, dem also neues Material von der Seite des Sulfids her untergeschoben wird.“ Beutell bemerkt bei der Einwirkung von Schwefel auf Silberblech: „Daß sich die Silbermoleküle aus der Oberfläche des Blechs herausheben und Wanderungen in recht bedeutendem Umfange vollführen können⁸⁾“, und sagt an anderer Stelle: „Im festen Aggregatzustande hatten die Silberteilchen beträchtliche Wanderungen vollführt.“⁹⁾

Es mag an dieser Stelle bemerkt werden, daß das Silbersulfid bei etwa 180° einen Umwandlungspunkt besitzt und oberhalb dieser Temperatur merklich weich und plastisch ist; auch sein Ohm'scher Widerstand ist gering.

Im Folgenden soll versucht werden, namentlich auf Grund der Versuche von Kohlschütter-Eydmann und Beutell eine Erklärung für die Entstehung des Haarsilbers zu geben.

Die grundlegenden Versuche von Volmer und Mitarbeitern¹⁰⁾ über die Bildung von Kristallen sowie namentlich über die Beweglichkeit adsorbierter Moleküle auch in festen Grenzflächen haben zur Entwicklung von Vorstellungen geführt, die gestatten, all das, was die oben genannten Autoren in einer etwas gezwungenen Weise dargelegt haben, in einfacher Weise mit jetzt Wohlbekanntem, den genannten Volmer'schen Vorstellungen, zu

verknüpfen. Gestützt wird diese Auffassung vielleicht durch einige weitere gelegentliche Beobachtungen über die Bildung von Haarkristallen an gewissen organischen Stoffen, unter Bedingungen also, wo beispielsweise eine thermoelektrische Erklärung ganz unmöglich ist.

Haben wir ein Stück Silbersulfid und behandeln es in der Hitze in der oben erwähnten Weise, so wird eine oberflächliche Reduktion (sicher auch an den inneren Grenzflächen) des Silbersulfides eintreten. Die dabei entstehenden freien Silberatome sind bei der herrschenden hohen Temperatur an dem darunter befindlichen wie schon erwähnt, merklich weichen Silbersulfid nur sehr schwach gebunden. Sie zeigen dementsprechend eine zweidimensionale thermische Beweglichkeit längs der Oberfläche des Sulfids, und zwar schon bei einer Temperatur, die weit unter dem Schmelzpunkte des Sulfids oder Silbers liegt, und bei der diese Körper einen merklichen Dampfdruck nicht haben. Tritt eine hinreichende Zahl derartiger Silberatome zusammen und bleibt an der Unterlage von Sulfid haften, so bildet sich an dieser Stelle ein Kristallkeim. An ihm lagern sich zuwandernde Silberatome weiterhin an, so daß dort ein mikroskopischer Kristall entsteht.

Die eigentümliche Gestalt dieser Kristalle ist nur durch die bevorzugte Wachstumsgeschwindigkeit in einer Richtung zu erklären. Die zuwandernden Silberatome müssen also, soweit sie nicht etwa zwischen den Ag-Kristall und seine Sulfidunterlage eindringen, wesentlich über die Oberfläche des Kristalls zu dessen Spitze hinwandern, ganz ähnlich wie die Quecksilberkristalle in den Versuchen von Volmer, infolge der an gewissen Kristallflächen auftretenden Bewegung neu hinzukommender Quecksilberatome nach Stellen bevorzugter Kristallisationsgeschwindigkeit hin, sich eben auch zu plättchen- oder nadelförmigen Gebilden entwickeln. Was bei Quecksilber entsprechend seinem niedrigen Schmelzpunkt bei sehr tiefer Temperatur beobachtet wird, scheint sich hier bei dem hoch schmelzenden Silber bei hoher Temperatur, man ist fast versucht zu sagen bei übereinstimmenden Zuständen, wiederzufinden¹¹⁾.

⁶⁾ G. Bischoff, Ann. Phys. (Poggendorff) 60, 290 (1843).

⁷⁾ Kohlschütter und Eydmann, loc. cit. S. 361.

⁸⁾ Loc. cit. (1916), S. 471.

⁹⁾ Loc. cit. (1919), S. 14.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. Ztschr. Phys. 7, 13 (1921); 35, 170, 722 (1925). Besonders die zusammenfassende Abhandlung von Cassel in Ergebn. exakt. Naturw. 6, 104 (1927).

¹¹⁾ Für die Entstehung des Haarsilbers mag vielleicht die Tatsache nicht unwesentlich sein, daß wohl auch an den gebildeten Silberkristalliten spurenweise in der Oberfläche Sulfid anwesend sein dürfte. In wie hohem Maße die Anwesenheit von Sulfid die Oberflächenbeweglichkeit des Silbers erhöht, ersieht man aus dem folgenden Versuch von Beutell (loc. cit. 1919, S. 19). Eine massive kleine Silberkugel wurde durch Behandeln mit Schwefel in der Hitze in einem

In guter Übereinstimmung mit der entwickelten Auffassung steht die Tatsache, daß, wenn ein größeres Stück Silbersulfid in der Weise erwärmt wird, daß das eine Ende merklich weniger heiß ist, als das andere, das Haarsilber, sich wesentlich an dem kühleren Ende ausbildet¹²⁾, während doch gerade an dem heißeren Ende eine stärkere Zersetzung auftritt. Die von Beutell¹³⁾ beschriebene Erscheinung ist kaum anders zu deuten als eben durch die Bewegung der Silberatome, wesentlich im Adsorptionsraume des Silbersulfids¹⁴⁾.

Die eben beschriebene Umwandlung einer festen Phase in eine andere mit einem anderen räumlichen Habitus im Verlaufe einer chemischen Umwandlung hat ein gewisses Analogon in einer Erscheinung, die gelegentlich bei der Umwandlung einer instabilen Modifikation in eine stabile beobachtet werden kann. O. Lehmann hat diese sonst kaum beachtete Tatsache mit den folgenden Worten gelegentlich beschrieben¹⁵⁾:

„Die Fig. 1 zeigt eine auffallende Trichtertombildung bei der Entglasung des Schmelzflusses von *c*-Tribenzhydroxylamin. Nachdem das Wachstum der sphärolithischen Bildungen zum Stillstand gekommen war, zeigten sich nach einiger Zeit sehr stark gebogene, zuweilen haarartig dünne Auswüchse, welche sich schließlich unter ähnlichen Erscheinungen, wie Trichiten überhaupt, verdickten (O. L. 1877).“

„In Fig. 2 sind schimmelartige Auswüchse an Sphärokristalliten dargestellt, welche ich bei

der Entglasung von Diphenylnaphthylmethan (1880) beobachtete. Das Wachstum der Sphärolithen war bereits völlig zum Stillstand gekommen und das Präparat hatte, ohne sich weiter zu ändern, eine Nacht hindurch gelegen. Als es nun wieder erhitzt wurde, sprangen fast plötzlich an den Rändern der Sphärokristalle die dargestellten, sonderbar geknickten und verzweigten, zuweilen von Rissen durchgezogenen Kristallbildungen hervor, welche lebhaft an Pilzvegetationen erinnerten. Beim Wiederabkühlen erschienen an einzelnen Stellen büschel- oder pinselartige Aggregate äußerst feiner Trichiten, Fig. 3 und 4, welche, wie aus Übergangsformen geschlossen wurde, mit den vorigen identisch waren.“

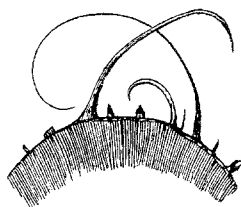


Fig. 1

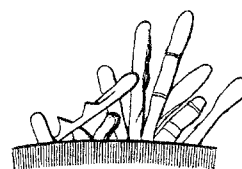


Fig. 2

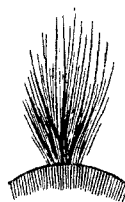


Fig. 3



Fig. 4

Glasrohr mit einer Sulfidschicht überzogen und dann zusammen mit einem Silberblech im Vakuum erhitzt, wobei sich Haarsilber bildete: „Dort wo die Silberkugel beim Schwefeln das Glas berührte und daher nur eine verhältnismäßig dünne Sulfidschicht besaß, war ein Loch entstanden. Die vorher massive Kugel hat sich in eine Hohlkugel verwandelt, deren Wand fast ausschließlich aus Silbersulfid besteht. Der metallische Silberkern ist abgewandert, wobei sich die zentralen Teile an die Sulfidrinde herangeschoben haben.“ Die Anwesenheit des Sulfids hat also dem Silber eine überaus große Beweglichkeit erteilt, bei einer Temperatur, bei der reines Silber die Erscheinung in ähnlichem Maße keineswegs zeigt.

Über die Bildung von Haarkupfer aus den frischen Bruchflächen von geschmolzenem, noch nicht völlig erstarrtem Kupfer vgl. Lehmann, *Molekularphysik I* (1888), S. 224.

¹²⁾ Über ähnliche Entmischungserscheinungen im Temperaturgefälle (Ludwig-Soret'sches Phänomen im festen Zustande, Thermolyse), vgl. H. Wessels, *Ztschr. physik. Chem.* 87, 215.

¹³⁾ Beutell, loc. cit. (1919).

¹⁴⁾ Es ist wohl nicht ausgeschlossen, daß nebenbei durch die Masse des Silbersulfids, das ja wie gesagt bei der Versuchstemperatur merklich weich ist, eine merkliche Diffusion auftritt.

¹⁵⁾ Lehmann, *Molekularphysik I* (1888), S. 715.

Die Entstehung solcher, aus ihrem Untergrund hervorschießender Kristalle ist wie Volmer und Adhikari¹⁶⁾ besonders für den Fall der Erstarrung einer unterkühlten Benzophenonschmelze gezeigt haben, nur durch die Annahme einer recht erheblichen Beweglichkeit adsorbierter Moleküle in Grenzflächen zu erklären. Auch die oben wiedergegebenen Beobachtungen Lehmann lassen sich kaum anders deuten. — Bei der Umwandlung einer kristallisierten instabilen Modifikation in eine stabilere sind zwei Fälle möglich. Einmal kann bei mäßiger Unterkühlung und schlechter Wärmeableitung ein teilweises Schmelzen eintreten. Dann haben wir einen Fall wesentlich analog dem eben erwähnten des Benzophenons vor uns — hierher mag wohl das zweite von Lehmann erwähnte Beispiel zu rechnen sein — oder bei guter Wärmeableitung (großer Unter-

¹⁶⁾ Volmer und Adhikari, *Ztschr. Phys.* 35, 170 (1925).

kühlung und geringer Umwandlungsgeschwindigkeit) erfolgt die Umkristallisation, ohne daß eine makroskopisch flüssige Phase auftritt: Jedes Molekül wird einmal aus dem einen Kristallgitter ausgetreten und in das andere noch nicht eingeordnet sein. In diesem Zustande gelangt es an die Oberfläche eines Kristalls der stabileren Modifikation, wird dort adsorbiert und befindet sich dann in einem Zustande, in dem es sich unter geeigneten Bedingungen zu der Stelle der größten Kristallisationsgeschwindigkeit hinbewegt, wobei eben die genannten merkwürdigen Kristallformen entstehen.

Die oben entwickelte Vorstellung für die Entstehung des Haarsilbers und ähnlicher Gebilde auf Grund der Beweglichkeit der Moleküle in den Adsorptionsschichten lehnt sich, wie schon bemerkt, aufs engste an die Auffassung von Beutell an. Hätte Beutell die Versuche von Volmer seinerzeit schon kennen können, so wäre er zweifellos nicht nur dem Sinne nach fast, sondern auch dem Ausdruck nach zu der hier gegebenen Erklärung gekommen. Ebenso glaube ich, daß die von Kohlschütter-Eydmann angenommene sehr dünne Dampfschicht an der Oberfläche des Quecksilbersulfid, die gelegentlich auch als ein

„Pseudogaszustand“¹⁷⁾ bezeichnet wird, im wesentlichen wohl dasselbe meint, was hier unter einem anderen Namen, verknüpft mit klareren Vorstellungen über das Wesen des adsorbierten Zustandes, dargelegt wurde.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeiten von Kohlschütter-Eydmann und Beutell wird versucht auf Grund der von Volmer entwickelten Anschauungen über die Beweglichkeit adsorbierter Moleküle in festen Grenzflächen, eine Erklärung zu geben für die Entstehung des Haarsilbers und ähnlicher anorganischer Gebilde. Diese Auffassung wird gestützt durch einige Beobachtungen von Haarkristallen, die sich bei der Umwandlung einer instabilen festen Modifikation mancher organischer Stoffe in eine stabile bilden.

* * *

Herrn Professor Dr. H. Freundlich möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für sein liebenswürdiges Interesse an der voranstehenden Mitteilung aussprechen.

¹⁷⁾ Loc. cit. S. 361.

Über den Einfluß von Grenzflächen auf die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Von Karl Söllner.

(Eingegangen am 11. Dezember 1931.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Vor einigen Jahren haben Freundlich und Oppenheimer¹⁾ die Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter, wässriger Sole einer eingehenden Untersuchung unterzogen und fanden, daß Sole mit plättchen- oder stäbchenförmigen Teilchen eine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit gegenüber reinem Wasser zeigen, während in Solen mit kugeligen Teilchen ebenso wie in echten Lösungen die Kristallisationsgeschwindigkeit merklich herabgesetzt ist. Freundlich und Oppenheimer geben für den von ihnen gefundenen Effekt die folgende, sehr plausible Erklärung: „An den nichtkugeligen Teilchen haben sich die benachbarten Wassermoleküle mit bevorzugten Richtungen angelagert, und in diesen, an den Teilchenoberflächen befindlichen Ketten von Wassermolekülen, pflanzt sich die Kristalli-

sation rascher fort als im Inneren der Flüssigkeit, wo die Wassermoleküle ungeordnet liegen“. Ist diese Erklärung richtig, so müssen auch andere Grenzflächen als die kristallinen Teilchen-Flüssigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflussen, d. h. erhöhen.

Daß beispielsweise die Grenzfläche Glas—Wasser die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers, soviel man weiß, nicht beeinflusst, läßt sich zwanglos so deuten, daß an dieser amorphen Oberfläche, die dazu wohl noch merklich gequollen ist, eine regelmäßige Ordnung der Wassermoleküle lange nicht in so hohem Maße auftritt, wie an kristallinen Flächen (namentlich dann, wenn die Gitterkonstanten geeignete Werte haben).

Die Ausbildung orientierter Schichten, ganz unbeeinflusst von einem Fremdkörper, findet offenbar an der Grenze einer Flüssigkeit oder

¹⁾ Freundlich und Oppenheimer, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 58, 143 (1925).