

**219. V. Kohlschütter und A. d'Almeida: Über topochemische Reaktionsbeeinflussung und Formentwicklung.**

(Eingegangen am 7. Juni 1921.)

1. Vor einiger Zeit hat Hr. Tammann<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß aus Silbersalz-Lösungen an gewissen schwer löslichen Oxyden unter der Einwirkung des Lichts Silberoxyd zur Abscheidung kommt, und dies mit seinen interessanten Beobachtungen über den durch die galvanische Spannungsreihe geregelten Ionen-Austausch an der Oberfläche von Mineralien<sup>2)</sup> in Zusammenhang gebracht. Danach sollen an der Oberfläche z. B. von ZnO je zwei Ag-Ionen die Zn-Ionen ersetzen und das Licht dahin wirken, daß sich Ag<sub>2</sub>O zur eigentlichen Phase verdichtet, wodurch der Ersatz von Zn- durch Ag-Ionen weitergeht, Silberoxyd sich merkbar ausscheidet und die äquivalente Menge Zink gelöst wird. Die Fähigkeit des Silberoxyds aber, sich als Phase zu sammeln, soll durch die Art des Raumgitters, in das die Belegung gezwungen wird, bestimmt werden, so daß die Ausscheidung nicht an allen zum Ionen-Austausch befähigten Oxyden eintritt.

Wir haben schon, bevor die Mitteilung erschien, zufällig dieselben Versuche aus einem anderen Gedankengange heraus angestellt; glauben aber, das, was wir dabei beobachtet haben, anders beurteilen zu müssen, wozu allerdings zu bemerken ist, daß wir auch nicht ganz die gleichen Tatsachen feststellen konnten. Da sich zu ergeben scheint, daß unsere Beobachtungen für die Erklärung einiger anderer Phänomene von Bedeutung sind, teilen wir die Überlegungen, von denen wir ausgingen, und die chemischen Ergebnisse hier kurz mit, um auf die morphologischen Erscheinungen, die den Anlaß gaben, den Gegenstand eingehender zu bearbeiten, später noch ausführlich zurückzukommen.

2. In einigen früheren Arbeiten wurde der Einfluß studiert, den die örtliche Bindung chemischer Vorgänge auf die Formentwicklung dabei entstehender Stoffe ausübt. Als Beispiele dienten unter anderem Umsetzungsreaktionen an bzw. in Krystallen<sup>3)</sup>, sowie die C-Ausscheidung aus Kohlenoxyd an metallischen Kontaktflächen<sup>4)</sup>, bei denen sich topochemische Wirkungen, die von der kristallographischen Struktur oder der Natur und dem Zustand des Reaktionsortes für die Beschaffenheit der festen Reaktionsprodukte ausgehen, erfassen ließen.

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 114, 151 [1920].    <sup>2)</sup> Z. a. Ch. 113, 149 [1920].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 105, 1 [1918]; 111, 193 [1920].

<sup>4)</sup> Helv. chim. act. 4, 45 [1921].

In dieselbe Klasse von Vorgängen würde ein Prozeß gehören, bei dem eine zu einem festen Produkt führende Reaktion zwischen zwei gelösten Stoffen nur vonstatten geht, wenn sie chemisch durch das Eingreifen eines dritten unterstützt wird, der sich als wasserunlöslicher krystalliner Körper in der Reaktionsflüssigkeit befindet. Eine Reaktion dieser Art hat man vor sich, wenn die Abscheidung von metallischem Silber aus einem Reduktionsgemisch, das um zu arbeiten erst schwach alkalisch gemacht werden muß, dadurch betrieben wird, daß ein festes, unlösliches Oxyd in die Flüssigkeit gebracht wird. Die Metallausscheidung wird dann an dessen Grenzfläche verlegt und in sein Raumbitter gezwungen, sie stellt daher gewissermaßen eine Verbindung der vorher erwähnten Typen topochemischer Prozesse dar.

Reduktionssysteme, die erst beim Eintritt geringer Alkalität reagieren, sind auf verschiedene Weise leicht zu kombinieren; zu den stofflich einfachsten gehören: hinreichend verdünnte Lösungen von Silbernitrat- oder -sulfat + Formaldehyd, Wasserstoffperoxyd, Hydrazinsulfat u. a., sowie dieselben Silbersalzlösungen + Licht; unter den Oxyden, die die Reaktion an ihrer Grenzfläche auslösen, zugleich aber praktisch unlöslich und in krystalliner Form erhältlich sind, hat sich beim Durchprobieren verschiedener Substanzen Zinkoxyd als das geeignetste erwiesen.

3. Für unsere Versuche standen uns mehrere Sorten ZnO zur Verfügung, die teilweise für die Zwecke einer schon vor längerer Zeit ausgeführten physikalisch-chemischen Vergleichung verschiedener Bildungsformen aus Carbonat, Oxalat, Nitrat und Hydroxyd (bezeichnet als ZnOH, ZnOOx usw.) dargestellt waren<sup>1)</sup>, des weiteren ein kleiner Vorrat von einem damals ebenfalls benutzten, schön krystallinen Präparat von Kahlbaum (ZnOK), ein neuerdings von derselben Firma bezogenes, weniger gut krystallinisches Oxyd, sowie ein feinkrystallines Oxyd von Merck (ZnOM); schließlich konnten wir ein äußerst feinpulvriges lockeres Produkt, das durch Verblasen von Zink im Lichtbogen und elektrische Niederschlagung gewonnen war<sup>2)</sup>, (»Rauchgel«, ZnOR), heranziehen. Bis auf das krystalline ZnOK, in welchem unsichere Spuren von Magnesium gefunden wurden und das Oxyd ZnOM, das etwas Alkali enthielt, waren die Präparate frei von nachweisbaren Mengen fremder Metalle, doch gaben einige mit Chromsäure eine schwache Peroxyd-Reaktion, die übrigens mit verschiedenen Proben des gleichen Präparates nicht einmal immer erhalten werden konnte.

<sup>1)</sup> A. Fischhändler, Dissert., Bern 1911.

<sup>2)</sup> Kohlschütter und Tüscher, Z. El. Ch. 27, 225 [1921].

Die Oxyde wurden anfangs immer frisch ausgeglüht verwendet, doch zeigte sich, daß sie beim Aufbewahren keine Veränderung erfuhren, die für die vorliegenden Versuche ins Gewicht fiel.

Hauptsächlich arbeiteten wir mit dem Präparat  $ZnO_K$ , während die andern mehr Vergleichszwecken dienten; es bestand der Hauptmenge nach aus rundlichen Aggregaten spitzer hexagonaler Pyramiden, die zum Teil auf niederen Prismen ansetzten, daneben einzelnen kurzen sechsseitigen Prismen mit Basisflächen.

Die durchschnittliche Größe der Aggregate betrug, mikrometrisch ausgemessen,  $150 \mu$ , die Dichte, pyknometrisch bestimmt, 5.60.

4. Wenn eines der genannten Zinkoxyde mit verdünnten Silbernitrat-Lösungen in vollkommener Dunkelheit angesetzt und stehen gelassen wurde, so färbte es sich allmählich grau, doch schien hierin bald ein Maximum erreicht zu werden.

Die Versuche wurden größtenteils so ausgeführt, daß in flachen Schälchen von 4 cm Fassungsraum kleine Mengen Oxyd in die Flüssigkeit gestreut wurden, so daß es in lockerer Verteilung den Boden bedeckte; sie verliefen aber im wesentlichen nicht anders, wenn mit entsprechend größeren Mengen in Probiergläsern oder Kölbchen gearbeitet wurde. Die Schalen waren mit Spiegelglasscheiben gedeckt und konnten unmittelbar auf den Mikroskopisch gebracht werden, was bei den Dunkelversuchen in gewissen Intervallen für möglichst kurze Zeit im oben zur Beobachtung ausreichenden zerstreuten Licht geschah. Für größtmögliche Sauberkeit beim Arbeiten wurde nach Kräften Sorge getragen.

Die Veränderung ging bei den verschiedenen Präparaten mit merklich verschiedener Geschwindigkeit vor sich. Während die lockeren, stark dispersen Arten sich rascher verfärbten und namentlich das feinkristalline  $ZnO_M$  schon nach einem Tage dunkel wurde, geschah dies bei  $ZnO_K$  erst nach mehreren Tagen; das hochdisperse »Rauchgel« nahm zu Anfang die typischen roten bis schwarzblauen Töne kolloider Silberausscheidungen an. Unter dem Mikroskop waren, meist zuerst in den einspringenden Ecken der Aggregate, dunkle Körnchen, die sich bis zu reflektierenden Kryställchen entwickeln konnten, zu sehen; die Flächen der Oxydkrystalle waren mitunter mit schwärzlichen Pünktchen besprenkelt.

Beim Behandeln mit verd. Essigsäure (0.2-n.) verschwand die Färbung nicht; wurde der Silberlösung von vornherein freie Säure zugesetzt (0.1-n.  $AgNO_3$ , 0.05-n. Essigsäure), so trat die Verfärbung ebenfalls ein, ehe die Oxydkrystalle merkbar angegriffen wurden; nach längerem Stehen bedeckte sich in diesem Falle die immer noch sauer reagierende Flüssigkeit mit einer weißlichen kolloiden Haut, die manchmal außen dunklen Metallglanz zeigte, während die Krystalle unter Umständen wieder farblos wurden.

Die Dunkelfärbung wurde also durch Ausscheidung von metallischem Silber, nicht von Silberoxyd hervorgerufen. Ihre Ursache konnte nicht in reduzierenden Substanzen, die etwa im Wasser vorhanden gewesen wären, oder als Staub usw. an den Oxyden haften, gefunden werden, da Abspülungen von ihnen mit ammoniakalischer Silberlösung keine Färbung annahmen, auch der Umstand, daß die verschiedenen Oxyde verschieden schnell reagierten, und sich nach vorherigem Auswaschen ebenso verhielten, spricht dagegen. Anfänglich glaubten wir, den gelegentlichen Peroxydgehalt geblühten Zinkoxyds verantwortlich machen zu können, doch hätten sich Mengen, die eine Silberabscheidung, wie sie beobachtet wurde, hervorrufen, leicht durch die empfindliche Chromsäure- oder Titansäure-Reaktion nachweisen lassen müssen; die Silberbildung erfolgte zudem grade am schnellsten bei den Präparaten, in denen nie eine Spur gefunden wurde.

Es handelt sich also um eine durch die Berührung von Zinkoxyd mit silberhaltigen Lösungen veranlaßte Reaktion, auf deren mögliche Ursache wir unten zurückkommen. Daß sie auf einen elektromotorischen Austausch von Ionen aus dem Krystallgitter gemäß den Tamman'schen Vorstellungen und Beobachtungen (z. B. der Goldabscheidung an Zinkblende) beruht, ist uns nach der Form und dem Ort der Metallausscheidung nicht wahrscheinlich. Hier seien diese in voller Dunkelheit und verhältnismäßig langsam sich vollziehenden Vorgänge vor den folgenden zurückgestellt.

5. Im zerstreuten Licht des Arbeitsplatzes trat zuerst dieselbe Veränderung wie im Dunkeln, nur nach kürzerer Zeit, hervor; sie begann mit einer Graufärbung bei den lockeren Präparaten, einem gleichmäßigen Bräunlichwerden bei den krystallinen, und schritt bis zur Bildung kleiner rundlicher, dunkler bis metallglänzender Ausscheidungen weiter. Im hellen Sonnenlicht färbten sich die Oxydkrystalle, ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Tamman, in 15—30 Min. an den direkt bestrahlten Stellen grau bis tiefschwarz; abweichend von jenen konnten wir aber auch hier nur metallisches Silber als Grund der Färbung feststellen; denn sie verschwand bei Zugabe verd. Essigsäure nicht, und bei vollständiger Auflösung des Oxyds blieb ein graues Pulver zurück, das sich in verd., mit etwas Hydroperoxyd versetzter Kaliumcyanid-Lösung löste. Der chemische Effekt war bei allen untersuchten Oxydarten der gleiche.

Ein weiterer Beweis, daß das Licht metallisches Silber am Zinkoxyd zur Ausscheidung bringt, ist, daß an den meisten Präparaten, in besonders ausgeprägter Art aber an den krystallinen, sehr

charakteristisch geformte Gebilde auswachsen können, deren metallische Beschaffenheit mitunter schon für das unbewaffnete Auge außer Zweifel ist<sup>1)</sup>.

Endlich werden ganz dieselben Erscheinungen in vollkommener Dunkelheit durch geeignete Reduktionsmittel und zwar je nach der Konzentration in wenigen Minuten oder in einigen Stunden hervorgerufen; die Wirkung des Lichts ist also mit der einer reduzierenden Substanz identisch. Als Reduktionsgemische, die die Identität des Effektes erkennen ließen, eigneten sich 0.1-—0.05-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösungen, die für Formaldehyd (oder Hydroperoxyd oder Hydrazinsulfat) 0.05-—0.01-normal waren, resp. verdünntere Lösungen mit einem kleineren Molekularverhältnis zwischen Silbersalz und Reduktionsmittel.

6. Aus unseren oft wiederholten und mannigfach variierten Versuchen müssen wir den Schluß ziehen, daß das feste Oxyd in seiner Eigenschaft als basischer Stoff in den Reduktionsvorgang eingreift und dadurch die Silberabscheidung an der Grenzfläche zwischen Lösung und Krystall bewirkt. Man hat es also, soweit die chemische Grundlage in Betracht kommt, mit einer Reaktion von dem oben gekennzeichneten Typus zu tun. Ihr Schema läßt sich durch die Gleichung  $\text{Ag}^+ + \text{H} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}^+$  wiedergeben; das Gleichgewicht liegt im neutralen bezw. schwach sauren Reduktionsgemisch, das bei wochenlangem Stehen kein Ag ausscheidet, stark nach links verschoben, Bindung von H<sup>+</sup> aber befördert den Vorgang nach rechts; als H-liefernde Substanzen können hierbei Formaldehyd, Hydrazin, Hydroperoxyd u. a. in das Schema eingeführt werden, ohne daß sich am Wesen des Pro-

<sup>1)</sup> Anmerkung: Über die Ursache der Verschiedenheit unserer Resultate gegenüber den Beobachtungen von Tammann können wir nur Vermutungen haben. Tammann schloß auf das Vorliegen von Oxyd aus der Löslichkeit in Essigsäure. Erfahrungsgemäß löst sich aber feinverteiltes metallisches Silber, wie es hier auftritt, in stärkerer Essigsäure, namentlich bei Luftzutritt verhältnismäßig leicht auf; ein Gehalt an Peroxyd im verwendeten Oxyd könnte dies unterstützen, außerdem entsteht H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, da O<sub>2</sub>-Entwicklung nie beobachtet wurde, wohl als Nebenprodukt bei der Lichtreaktion nach  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Licht} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3$ , und könnte ebenso wie die freie Säure zunächst durch ZnO gebunden, beim Ansäuern aber in Freiheit gesetzt werden. Schließlich kommt in Betracht, daß sich beim Auflösen von ZnO in Essigsäure kolloide Produkte bilden, die das feinverteilte Silber mit in die Adsorptionsschichten an der Flüssigkeitsoberfläche verschleppen. Wir wollen jedoch die Differenz durchaus nicht allein in einem experimentellen Irrtum suchen, sondern halten für sehr wohl möglich, daß bei anderer Beschaffenheit des ZnO es tatsächlich zur Abscheidung von Silberoxyd kommt (s. u.).

zesses etwas ändert, und grundsätzlich gleichartig ist auch die Reaktion  $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Licht} \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$  zu behandeln. Es sind somit die Oxyd-Moleküle bzw. die aus den O-Atomen des Oxydgitters gebildeten OH-Ionen das die Reaktion befördernde Agens.

Unter diesem Gesichtspunkt ist auch das Verhalten anderer Oxydarten zu verstehen, das wiederum, soweit der Eintritt einer Reaktion verglichen wird, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Tamman gefunden wurde: vorwiegend saure Oxyde, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  usw., veranlaßten weder in den Reduktionsgemischen, noch in den reinen Salzlösungen + Licht eine Reaktion; basische Oxyde, wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sowie die allerdings verhältnismäßig löslichen Verbindungen  $\text{PbO}$  und  $\text{HgO}$ , wurden rasch gefärbt. Charakteristisch ist das Verhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das bekanntlich sehr schwer löslich ist. Wasserfreies Oxyd blieb in den Reduktionslösungen wochenlang weiß, auch wenn es in der hochdispersen Form eines »Rauchgels« angewendet wurde. Das ebenfalls stark disperse Produkt aber, das durch pseudomorphe Umsetzung von kristallisiertem Alaun und Ammoniak erhalten wird<sup>1)</sup>, reagierte unter Zerteilung zu einem braunen Sol; der Verbrauch von H-Ionen durch den Kolloidierungsprozeß ermöglichte also auch hier die Reduktion.

7. Schwieriger wird der Einblick in den Mechanismus des Vorgangs, wenn man nicht bei der rein chemischen Seite stehen bleibt, sondern erstens in Betracht zieht, daß die Silberbildung am  $\text{ZnO}$  in reiner Salzlösung langsam auch im Dunklen, und ungewöhnlich beschleunigt im zerstreuten, mäßig hellen Tageslicht eintritt, und zweitens berücksichtigt, daß das Silber in mehreren charakteristischen Formen erscheint, die sich in bestimmter Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen befinden.

Die typischen Erscheinungen seien hier nur kurz angegeben:

In Gemischen von der Zusammensetzung 0.1—0.05-n.  $\text{AgNO}_3$  (oder gesättigtem Sulfat und Acetat) + 0.01—0.05 Mol. Reduktionsmittel ( $\text{CH}_2\text{O}$  [ $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ],  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) überziehen sich die Krystalle von  $\text{ZnO}_K$  nach 15—30 Min. unter vollständiger Erhaltung ihrer Gestalt mit tiefschwarzem bis metallisch reflektierendem Silber, und zwar tritt die Färbung am schnellsten an den Pyramidenflächen auf, während die mit Basisflächen ausgebildeten Prismen zunächst auffällig zurückbleiben. Bei längerer Einwirkung werden die Krystalle von dunkeln bis glitzernden Silberkryställchen überkrustet; mit Acetat entsteht meist eine dunkle schwammige Hülle.  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die unter

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 105, 1 [1918].

Gasentwicklung reagieren, erzeugen vielfach hohle Pseudomorphosen von Ag nach ZnO, die gewöhnlich an einer Ecke eine Austrittsöffnung erkennen lassen.

Die Silberabscheidung ist in diesen Fällen, geradeso wie im Sonnenlicht unter 0.1—0.05-n. AgNO<sub>3</sub>, zunächst am festen Oxyd lokalisiert; in den späteren Stadien geht sie aber bereits in die nächst-umgebenden Schichten der Flüssigkeit über, und ihre Verlegung in entferntere Teile der Lösung macht sich weiterhin besonders auf zwei Arten bemerkbar.

Zuerst in der Nachbarschaft der Krystalle, später im ganzen Gefäß scheidet sich Silber als festhaftender Boden- und Wandbelag und als Oberflächenhaut ab, und zwar mit einem Aussehen, das ausgesprochen an die von dem einen von uns früher bei Gegenwart gewisser Metallsalze erzeugten Spiegel erinnert<sup>1)</sup>, die am Glas bei reichlichem Zinksalz-Zusatz die gleiche graue bis graugrüne, unschöne Farbe annehmen. Die Reaktion bleibt auf die Flüssigkeitsgrenzflächen beschränkt oder tritt, wenn überhaupt, jedenfalls erst sehr viel später auch im Innern der Flüssigkeit ein.

Bei verdünnteren Gemischen oder Verminderung der Konzentration des Reduktionsmittels zeigen sich an den krystallinen ZnO-Aggregaten nach einigen Stunden knospen- oder keimförmige Ansätze, blattartige Auswüchse oder lange, hellglänzende Stifte, Fäden und Nadeln, die sich oft schon mit bloßem Auge erkennen lassen, unter dem Mikroskop aber bei 40—60-facher Vergrößerung mitunter das ganze Gesichtsfeld durchziehen. Bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit können sich diese Krystallfäden schnurgerade ausbilden; häufig sind sie indessen geknickt und sehr oft enden sie vorn in einem größeren Krystall (verzerrten Oktaeder) oder einer knolligen Verdickung, die sich oft auch in den Gelenkpunkten, wo der Krystallfaden seine Richtung ändert, findet. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man manchmal, daß eine lange Nadel aus lauter in ganz regelmäßigen Abständen pfeilspitzenartig aneinander gesetzten Halboktaedern oder Tetraedern besteht. Auch bei der Belichtung von ZnO unter Ag-Salzlösung treten diese Fäden, wenn auch meist dünn ausgebildet und stärker verfilzt, neben normalen Krystallen oft schon nach kurzer Zeit auf.

Das Bemerkenswerte bei diesen Formen der Abscheidung sehen wir einmal darin, daß die Reduktion auf eine gewisse Entfernung von den Oxydkrystallen in die Flüssigkeit getragen wird, die ohne die Unterstützung durch das basische Oxyd kein Silber ausscheidet, so- dann in der Tatsache, daß jede ZnO-Form durch typisch verschiedene

<sup>1)</sup> A. 387, 86 [1912].

Silberabscheidungen entwickelt wird. Reduktionsmittel und Licht arbeiten hierin einigermaßen parallel, aber keineswegs gleichartig, insofern zwar die Oxydart die Ausbildung bestimmter Silberformen begünstigt, die Ausgestaltung der Formtypen aber durch das Licht und das besondere Reduktionsmittel spezifisch modifiziert wird.

8. Für die Beurteilung der Erscheinungen sind folgende Tatsachen in Betracht zu ziehen:

Die Bildung des Silbers in der näheren oder fernerer Umgebung der ZnO-Krystalle läßt sich nicht mit der Bildung einer Oxydlösung erklären, die von dem Bodenkörper aus in die Flüssigkeit diffundiert. Hiergegen spricht die sehr geringe Löslichkeit unserer Zinkoxyde, die wir schon früher auf Grund des Äquivalentleitvermögens nach der Methode von Kohlrausch zu ermitteln versucht und mit folgenden Werten berechnet haben:

ZnOOH	$8,2 \cdot 10^{-6}$ g/l (18°)
ZnOOx	$4,9 \cdot 10^{-6}$
ZnOCO <sub>3</sub>	$2,7 \cdot 10^{-6}$
ZnONO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$
ZnOK	$1,2 \cdot 10^{-6}$

Im Widerspruch dazu scheint allerdings zu stehen, daß sich mit Kaliumferrocyanid in dem mit ZnO geschüttelten und filtrierten Wasser Zink durch eine Trübung nachweisen ließ; ebenso verursachte solches Wasser in Mischung mit einer AgNO<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>O-Lösung und mit AgNO<sub>3</sub> im Licht eine schwache, kolloide Braunfärbung, die sich mit der Zeit absetzte. Die Stärke der Reaktionen war aber auffällig inkonstant, so daß es sich sehr wahrscheinlich nicht um eine normale Auflösung, sondern um eine spurenweise Kolloidisierung von ZnO handelt.

Für eine derartige Kolloidisierung sprechen auch andere Tatsachen: Feinteilige ZnO-Arten, z. B. ZnOOx, geben beim Befeuchten mit Wasser plastische Massen, die allmählich erhärten, und auch das krystalline ZnOK nimmt langsam Wasser auf. Bei der erwähnten früheren Vergleichung der Bildungsformen wurden die Oxyde unter Wasser in ein Muthmannsches Pyknometer gebracht, dessen Capillare unter Wasser tauchte. Die von Zeit zu Zeit festgestellte Gewichtszunahme gab die aufgesogene Wassermenge an; sie betrug z. B. für ZnOK 0,0169 Mol. H<sub>2</sub>O/Mol. ZnO nach 5 Tagen. In einer Wasserdampf-Atmosphäre bei Zimmertemperatur wurden aber in der gleichen Zeit bereits 0,14 Mol. H<sub>2</sub>O/Mol. ZnO aufgenommen, so daß man schließen muß, daß eine Volumenvergrößerung des Bodenkörpers unter Wasser die eingetretene Wassermenge teilweise kompensiert; das in der Dampfatmosphäre aufgenommene Wasser wurde über

Schwefelsäure von dem Präparat  $ZnO_K$  vollständig, von den anderen größtenteils wieder abgegeben. Unter Wasser ändern die Krystalle ihre sichtbare Gestalt nicht; eine geringe Quellung und weitergehende Kolloidisierung tritt aber erkennbar ein, wenn sie längere Zeit unter verd. (0.2-n.) Essigsäure gehalten werden. Die Krystallkörner umgeben sich, wie unter dem Mikroskop hervortritt, mit dünnen, durchsichtigen Höfen, die sich allmählich in die Flüssigkeit verlieren, auch kleinere, begrenzte Schlieren einer kolloiden Substanz setzen mitunter an den Krystallen an, worauf noch zurückzukommen ist.

9. Läßt man  $ZnO_K$  in größerer Menge mit verd.  $AgNO_3$  (0.1—0.025-n.) längere Zeit vor Licht geschützt stehen, so zeigt der ursprünglich leicht bewegliche Bodenkörper neben der oben erwähnten Graufärbung eine Verkrustung. Unter dem Mikroskop sieht man die  $ZnO$ -Körner mit kurzen, nadligen, doppelbrechenden Krystallen besetzt; bei mehrwöchigem Stehen können diese Bildungen zu citronengelben Aggregaten aus garbenförmig vereinigten Nadeln auswachsen, die größer sind, als die Körner des Ausgangskörpers. Sie lassen sich auswaschen, aber nicht von dem noch vorhandenen  $ZnO$  trennen; im Rückstand war  $HNO_3$  nicht nachzuweisen, er enthält aber relativ viel Silber, so daß das Reaktionsprodukt vielleicht zu den schon von Rose beschriebenen  $ZnO$  und  $Ag_2O$  enthaltenden Fällungen in Beziehung steht, die z. B. in Zinkat-Lösungen mit wenig  $AgNO_3$  entstehen<sup>1)</sup>. Die Lösung reagiert deutlich sauer. Der gewaschene Rückstand wird durch Formaldehyd sofort geschwärzt, und nach einiger Zeit lösen sich manchmal häutige, glänzende Silberfitter ab, doch bleiben die neugebildeten Krystalle von Anfang an farblos; ebenso treten an ihm im hellen zerstreuten Tageslicht nach kurzer Zeit Silberblättchen und lange, feine Metallnadeln auf, wobei wiederum die farblosen bis gelben Krystalle unverändert bleiben<sup>2)</sup>.

Es müssen also auch die Zinkoxydkörner, die äußerlich nicht angegriffen zu sein scheinen, Silberoxyd aufgenommen und sich gleichzeitig in solcher Weise verändert haben, daß die Reaktionen,

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 101, 503 [1857].

<sup>2)</sup> Unterbricht man die Reaktion in einem stärkeren Reduktionsgemisch, wenn eben die Schwarzfärbung eingetreten ist, spült die Körner ab und bringt sie in eine reine Nitratlösung, so treten in dieser manchmal, wenn auch nicht immer, die nadligen, metallischen Auswachsungen nachträglich auf. Andererseits kommt es auch dann vor, daß die Körner wieder weiß werden, indem sich dünne, glänzende, oft blau durchsichtige Silberfitter von ihnen ganz oder teilweise loslösen, die den Eindruck von Krystallblättern machen können, aber sicher mehr den fetzigen Bruchstücken dünner Silberspiegel entsprechen.

die beim Einbringen in Silberlösungen unter sonst gleichen Bedingungen viel langsamer erfolgen, leicht vor sich gehen. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß sich die Krystalle in der Flüssigkeit mit kolloiden Quellungsschichten umkleiden, die von Silberoxyd-Lösung imprägniert sind, wodurch die Voraussetzungen für den Eintritt der topochemisch beförderten Reduktion besonders günstig werden.

Tatsächlich findet also an den ZnO-Krystallen eine Umsetzungsreaktion, die zur Bildung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  führt, statt, und es tritt auch ZnO in die Lösung über, aber, wie es den Anschein hat, nicht in äquivalenter Menge als Nitrat, sondern in kolloider Form, da die mit ZnO geschüttelte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung trotz ihrer sauren Reaktion mit Formaldehyd unter stärkerer Spiegelbildung reagiert als eine gesättigte  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Lösung.

Nach diesen Befunden kann es nicht als unwahrscheinlich gelten, daß es gegebenenfalls entgegen dem, was man nach den Löslichkeitsprodukten der in Betracht kommenden Oxyde erwarten sollte, auch zur Abscheidung von Silberoxyd kommen kann, wie sie Tamman beschreibt, wir selbst sie aber nicht beobachtet haben. Diese erfolgt aber dann wohl nicht durch Austausch von Zn- und Ag-Ionen an der Krystalloberfläche und Sammlung zur Phase unter der Wirkung des Lichts, sondern durch das Eingreifen eines kolloiden Mediums, das die Entfernung des Oxyds aus der Lösung veranlaßt. Immerhin könnte die Wirkung des Lichtes darin bestehen, daß durch die Reduktion des Silbersalzes H-Ionen auftreten, die der Bildung der kolloiden Substanz Vorschub leisten.

10. Die kolloide Aufteilung der ZnO-Krystalle bildet auch die Ursache für die Loslösung der Reaktion von deren Oberflächenschichten, an die sie zunächst gebunden ist, und ihre Übertragung in entferntere Teile der Flüssigkeit, sowie die Grundlage der verschiedenen Formen, in denen das Silber aus der gleichen Reaktion an den verschiedenen Oxydarten und aus den verschiedenen Reduktionsvorgängen am gleichen Oxyd hervorgehen kann.

Für ersteres kommt eine Keimwirkung von Silber nicht in Frage, da die Reaktion in einem frischen Reduktionsgemisch weder durch die von ZnO-Körnern abgetrennten Nadeln, noch durch feinteiliges Silber ausgelöst wird. Die Vorgänge nehmen vielmehr folgenden Verlauf: Die in der Flüssigkeit ausbleibende Reduktion wird topochemisch durch das basische Oxyd in Gang gebracht, was in der einfachen Schwärzung der Krystalle und Körner bei vollständiger Konservierung ihrer Form in die Erscheinung tritt. Gleichzeitig vollzieht sich durch die bei der Reaktion auftretenden H-Ionen eine Kolloidisierung der äußeren Krystallschichten, die zu Produkten verschiedener Form und Dispersität führen kann.

Zuerst entsteht unter und zwischen der dispersen Silberschicht an der Oberfläche eine kolloide Membran, die besonders bei den gut ausgebildeten Krystallen verhältnismäßig stabil ist, weil sie auf ihrer Unterlage unter allmählichem Übergang in das Raumbgitter verfestigt ist, wie das von der pseudomorphen Umsetzung krystalliner Salze her, die zum größten Teil hierauf beruht, bekannt ist. Die Haut zerteilt sich allmählich im ganzen oder an einzelnen Stellen durch weitergehende Quellung oder wird als osmotische Membran durch Eindringen von Flüssigkeit aufgetrieben oder abgerissen. Letzteres bedingt z. B. die Entstehung der glänzenden Silberfitter, die man beim Einbringen geschwärzter Krystalle in angesäuertes Wasser oder  $\text{AgNO}_3$  beobachten kann; isoliert treten die einzelnen Stufen oder Formen der Kolloidisierung von  $\text{ZnO}$  als hofartige Umwallungen der Körner, sack- oder schlauchartige Ausbuchtungen, kolloide Ausflußschlieren usw. in die Erscheinung, wenn man nicht nur die bei der Reduktion entstehenden H-Ionen, sondern reine verdünnte Säurelösungen arbeiten läßt.

11. Diese Bildungen erklären ohne weiteres einen Teil der Formen, mit denen sich das Silber in der Umgebung der  $\text{ZnO}$ -Krystalle abscheidet. Die Quellungsprodukte führen der reduktionsfähigen Lösung das reaktionsauslösende Agens zu und grenzen dadurch, daß sie die Reaktionszone bestimmen, den Bezirk ab, in dem Silberabscheidungen sich entwickeln können, während die kolloide Substanz durch die Reaktion selbst weiter zerteilt oder chemisch aufgebraucht wird. Die krystallinen Krusten unmittelbar am  $\text{ZnO}$ , die festhaftenden Spiegel an Boden und Wand, charakteristische nagel- oder hakenförmige Bildungen mit einem dünneren Stiel und einem großen verzerrten Krystall am Ende entsprechen genau den beobachtbaren oder anzunehmenden Formen, in denen die kolloiden Zerteilungsprodukte in die Flüssigkeit übertreten; speziell die Spiegelbildung beruht darauf, daß kolloides  $\text{ZnO}$  höherer Dispersität an den Grenzflächen adsorbiert wird. Der Unterschied, den die metallischen Abscheidungsformen hier gegenüber sonst in kolloiden Medien auftretenden zeigen, wird dadurch verursacht, daß die fortschreitende Reaktion das Medium selbst aufzehrt. Der Vergleich mit einer Eihülle, deren Inhalt den chemischen Prozeß der Kernentwicklung unterhält und unter Verbrauch für den letzteren dem entstehenden Gebilde Platz schafft, drängt sich in manchen Fällen geradezu auf.

Das topochemische Moment in der Formentwicklung ist bei diesen Vorgängen unverkennbar. Es liegt in der Bindung der Reaktion an die Krystallflächen für das Anfangsstadium, an die Kolloidierungsprodukte für das weitere Fortschreiten. Beachtenswert ist da-

bei, daß die der ersten Silberabscheidung folgenden Gestaltungsvorgänge sich nicht auf eine einfache Entwicklung der ZnO-Körner durch Auswachsen der auf ihnen zuerst niedergeschlagenen Keime zurückführen lassen. Wenn die verschiedenen Oxydarten deutlich bestimmte Entwicklungsformen begünstigen, so ist für die letztere nicht die Struktur des Oxyds unmittelbar maßgebend, sondern der Einfluß, den letztere auf die Bedingungen und die Art der Kolloidisierbarkeit hat.

Aus der räumlichen Bindung der Reaktion durch die Form der Kolloidisierungsprodukte erklärt sich zugleich auch die zeitliche Begrenzung des Auftretens der charakteristischen Abscheidungsformen. Die haken- und fadenförmigen Bildungen erscheinen nach der ersten Schwärzung der Krystalle in einem verhältnismäßig beschränkten Zeitraum; ihnen folgt die Spiegelbildung zunächst am Gefäßboden, dann an den übrigen Grenzflächen; endlich, nach sehr viel längerer Zeit, greift die Reduktion auch in den Flüssigkeitsraum über. Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die ersten dichteren kolloiden Gebilde, die sich von den ZnO-Krystallen loslösen, verhältnismäßig vorübergehende Formen sind, die allmählich einer weitergehenden Zerteilung bis zu kolloiden und schließlich iondispersen Lösungen verfallen. Verhältnismäßig spät und langsam, jedoch meist vor oder wenigstens zugleich mit den Wandbelägen, entwickeln sich die langen, dünnen Nadeln, die oben kurz beschrieben wurden.

Ihre Entstehung läßt sich nicht so leicht verstehen. Dem Aussehen nach erinnern sie an die Formen, die man bei elektrolytischer Silberfällung erhalten kann, während ähnliche Bildungen in Reduktionsflüssigkeiten nach unseren Erfahrungen sonst kaum beobachtet werden. Wir haben daher auch hier einen elektrolytischen Bildungsprozeß in Erwägung gezogen, für den die Bedingungen auf doppelter Grundlage gegeben sein könnten. Einmal nämlich wäre an die Formierung eines kurz geschlossenen Konzentrationselementes zu denken, das dadurch zustande kommt, daß am ZnO durch den Eintritt der Reaktion eine Verarmung an Ag-Ionen eintritt, so daß dort abgeschiedenes Silber auf der einen Seite von einer verdünnten, auf der anderen von einer konzentrierteren Lösung umspült wäre und in letzterer als Fällungselektrode diente; daß die Fädenbildung nach kurzer Zeit aufhört, würde dann auf den Konzentrationsausgleich durch Diffusion zurückzuführen sein. Sodann ließe sich auch eine elektromotorische Wirkung auf Grund von Phasengrenzkräften gemäß der Theorie von Haber und Klemensiewicz<sup>1)</sup> in Betracht ziehen, da ein Element dieser Art durch die kolloide Schicht, die

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 67, 385 [1909].

nach rückwärts an eine OH-liefernde Substanz, nach vorn an eine H-Ionen liefernde Flüssigkeit grenzt, realisiert erscheint.

Andrerseits darf nicht verkannt werden, daß sich Übergänge zwischen den ausgesprochen geradlinig-nadligen Bildungen und solchen finden, die sich aus der Abscheidung in einem kolloiden Bettmaterial bestimmter Form erklären. Es ist daher möglich, daß auch die Reaktion, die zu den Krystallnadeln führt, in der gleichen Weise durch Zuführung von kolloidem ZnO in die Reduktionsflüssigkeit betrieben wird, indem vielleicht Adsorptionsschichten von kolloidem Oxyd an ersten Keimen mit bevorzugter Wachstumsrichtung sich nach den Stellen größter Oberflächenspannung ziehen und entlang den langgestreckten Krystallen weiterschieben, etwa wie die benetzende Haut einer Nadel sich als Tropfen an der Spitze konzentriert; die oben beschriebene Struktur der Nadeln und die Beobachtung, daß sie fast immer in einem polyedrischen Krystall oder Knollen enden, bringt auf diesen Gedanken.

Für und wider jede dieser Annahmen lassen sich Gründe geltend machen und wir müssen die Frage nach dem Entstehungsmechanismus der Nadeln offen lassen; sie ist aber aus mehreren Gründen wichtig genug, um im Auge behalten zu werden.

12. Auf einen elektrolytischen Vorgang infolge des Auftretens von Phasengrenzkraften zurückzugreifen sind wir jedenfalls geneigt, soweit es sich um die Deutung der Entstehung von Silber an den ZnO-Aggregaten unter  $\text{AgNO}_3$  bei vollkommener Dunkelheit handelt. Da wir eine chemische Ursache der Reduktion hier vergebens gesucht, anderseits strukturelle Änderungen als Begleiterscheinung von Umsetzungsreaktionen festgestellt haben, könnte die Tatsache, daß kolloide, flüssigkeitsgetränkte Schichten auftreten, die auf der einen Seite einen Überschuß von  $\text{OH}^-$ , auf der andern von  $\text{H}^+$  aufweisen, wohl die Ausbildung einer zur Entladung von  $\text{Ag}^+$  hinreichenden elektromotorischen Kraft erklären.

---

Unser Interesse an den beschriebenen Erscheinungen ist darin begründet, daß sich in dem untersuchten Beispiel einige formbestimmende Faktoren herausheben, die einen Zusammenhang zwischen speziellen Formen des Produktes und den besonderen Bedingungen und Begleiterscheinungen einer örtlich gebundenen Reaktion erkennen lassen, wobei wir namentlich auch die richtunggebenden Momente für die Entwicklung im Auge haben. Die Erscheinungen und der Mechanismus der Vorgänge liefern überdies nach verschiedenen Seiten Beziehungen, die sich zum Teil schon experimentell haben herstellen lassen. Daß solche zu natürlichen Prozessen und zwar nicht

etwa nur mineralogischen Bildungen, sondern auch zum Wachstum organischer Formen bestehen, dürfte ohne weiteres einleuchten. Speziellere Zusammenhänge ergeben sich u. a. mit Vorgängen bei der AgBr-Entwicklung, wo sich namentlich mit Beobachtungen von Scheffer<sup>1)</sup> unmittelbare Berührungspunkte bieten; sie spielen aber weiter auch eine Rolle bei der Krystallbildung in kolloiden Metall-Lösungen, die gewöhnlich auf Vereinigung von Teilchen kleinster Dimension zurückgeführt wird, sowie bei der Krystallisation von Metall auf Metall in einer Lösung seiner Ionen, die kürzlich von Thiel<sup>2)</sup> wieder unter dem Namen »autogene Metallbaumbildung« für Blei behandelt wurde.

Bern, Anorgan. Labor. d. Universität.

## 220. A. Gutbier und R. Emslander: Zur Kenntnis des kolloiden Selens.

[Mitteilung aus d. Laboratorium für anorgan. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 22. Juni 1921.)

Gelegentlich einer im Jahre 1912 ausgeführten Untersuchung über den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen stellten wir fest, daß die Koagulation der nach dem Verfahren von A. Gutbier<sup>3)</sup> bereiteten Systeme beim Gefrieren durch Zusatz von Elektrolyten in auffallender Weise beeinflußt wurde. Die Ergebnisse schienen uns aber nicht ganz einwandfrei zu sein, weil von der Darstellung der Präparate her noch ein störender Elektrolyt — selenige Säure,  $H_2SeO_3$  — anwesend war, der die Schwelle der optimalen Elektrolytkonzentration<sup>4)</sup> verschieben konnte. Außerdem waren Koagulationskerne, deren Anwesenheit sich durch den bläulichen Farbenton solcher Flüssigkeiten verrät, mit Sicherheit nicht auszuschließen, und diese Kerne vermochten wohl sicher einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Art des Zerfalls der Präparate auszuüben.

Wir wünschten begreiflicherwise, die Versuche an einem System zu kontrollieren, das frei von  $H_2SeO_3$  und sonstigen irgendwelchen bedeutenderen Mengen von Verunreinigungen zu erhalten sei, und das hauptsächlich nur Teilchen von gleicher Größe enthielte, des polydispersen Charakters der bisher untersuchten kolloiden Selenlösungen

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 14, 489 [1908].

<sup>2)</sup> B. 53, 1066 [1920].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. 32, 106 [1902].

<sup>4)</sup> Vergl. A. Gutbier und F. Flury, B. 41, 4259 [1908].