© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Über die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen.

Von

Heinrich Lüdtke.

Einleitung.

H. Vogel[1]) unterscheidet in seiner Abhandlung „Über die Zustände, in denen das Silber bei der Reduktion seiner Salze auf nassem Wege auftritt" drei Modifikationen des Silbers: I. das baumförmige, krystallinische Silber, II. Spiegelsilber, III. körnig-pulvriges Silber. Er untersucht weiter, in welcher dieser drei Modifikationen das Silber bei den verschiedensten Reduktionsverfahren auftritt, und welche Eigenschaften jede Modifikation zeigt.

Durch verschiedene andere Untersuchungen hat dieser schon von Vogel behandelte Gegenstand erneutes Interesse hervorgerufen. Man hat gefunden, dass das Silber unter Umständen in allotropem oder kolloidalem Zustande ausgeschieden wird. Besonders charakteristisch für diese Formen des Silbers ist, wie Prof. Oberbeck[2]) gefunden hat, die geringe elektrische Leitungsfähigkeit im Vergleich mit der des gewöhnlichen Silbers. Durch die verschiedensten Mittel wie Wärme, Licht, Chemikalien, Druck etc. kann das allotrope Silber in Modifikationen umgewandelt werden, die dem gewöhnlichen Silber weit näher stehen und dementsprechend die Elektricität gut leiten. Auch mit der Zeit nimmt der Leitungswiderstand der meisten allotropen Silberarten beträchtlich ab.

Von Interesse ist nun, unter den schon von Vogel unter-

1) H. Vogel. Pogg. Ann. **117**, p. 316—341; 1862.

2) A. Oberbeck. Wied. Ann. **46**, p. 265—280; 1892. ibid. **47**, p. 353—379; 1892.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

schiedenen Zuständen des Silbers vor allem einmal das Spiegelsilber genauer zu untersuchen. Von einer bestimmten Sorte von Silberspiegeln hat nämlich Oberbeck[1]) gefunden, dass auch ihr elektrischer Leitungswiderstand mit der Zeit in bedeutendem Masse abnahm, was auf eine dem gewöhnlichen Silber seinem Äussern nach zwar sehr nahestehende, immerhin aber allotrope Silbermodifikation schliessen lässt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Oberbeck habe ich daher die Eigenschaften des Spiegelsilbers etwas eingehender untersucht. Im Folgenden gebe ich zunächst eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Silberspiegeln. Daran schliesst sich ein Abschnitt über die Natur und das allgemeine Verhalten des Spiegelsilbers. Hierauf folgt eine Untersuchung des Leitungswiderstandes und dann der Veränderungen des Spiegelsilbers durch gewisse äussere Einflüsse. Sodann habe ich die elektromotorischen Kräfte untersucht, die durch Spiegelsilber zusammen mit gewöhnlichem Silber in verschiedenen Lösungen erzeugt werden. Im Anschlusse daran habe ich auch die elektromotorischen Kräfte untersucht, die durch Oberbecks allotrope Silberpräparate in ähnlicher Weise entstehen. Endlich folgt noch ein kurzer Hinweis auf das durch Metalle oder den elektrischen Strom reducierte Silber und zum Schluss eine Übersicht über die gewonnenen Resultate.

Herstellung von Silberspiegeln.

Zur Herstellung von Spiegeln mit einer Belegung von metallischem Silber ist eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen worden. Bei der Reduktion von Silbersalzlösungen durch verschiedene organische Substanzen legt sich das abgeschiedene Silber als spiegelnder Überzug an die Wände des Gefässes, in dem die Reduktion vorgenommen wird. Zuerst hat dies Liebig[2]) beim Aldehyd entdeckt. Eine schwach ammoniakalische Lösung von Silberoxyd oder Silbernitrat wird durch Aldehyd beim Erwärmen der Mischung unter Bil-

1) A. Oberbeck. Wied. Ann. **46**, p. 265—267; 1892.
2) J. v. Liebig. Liebigs Ann. **14**, p. 140; 1835.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

dung eines Silberspiegels reduciert. Es wurde bald bekannt, dass auch andere organische Substanzen ebenfalls Silberspiegel liefern.

Zuerst ist der Engländer Drayton[1]) auf den Gedanken gekommen, diese Reaktionen mancher organischer Körper technisch zu verwerten und Planspiegel mit Silberbelegung herzustellen. Sein Verfahren, bei dem die Anwendung von Wärme nicht erforderlich ist, wurde in England und Frankreich patentiert. Bald darauf legte Tourasse[2]), Käufer des Patentes, der Pariser Akademie Glasspiegel mit Silberbelegung nach dem Verfahren von Drayton vor. Man setzte damals grosse Hoffnungen auf diese neue Methode der Spiegelfabrikation, da bei derselben das für die Gesundheit der Arbeiter so schädliche Quecksilber vermieden wird. Das Verfahren von Drayton bestand darin, dass man Silbernitrat in destilliertem Wasser löst, Alkohol, kohlensaures Ammonium, Ammoniak und Kassiaöl hinzusetzt, die Flüssigkeit auf den Glasspiegel giesst und im Moment dieser Operation noch Nelkenöl hinzufügt. Nach zwei Stunden ist der Prozess beendigt und „das Glas mit einer vollkommen homogenen Schicht des reinsten Silbers überzogen.“ Durch einen Firnisüberzug wird die Belegung vor äusseren Einflüssen geschützt. Tourasse preist l. c. die so hergestellten Spiegel sehr. Namentlich haben sie nach ihm einen weit höheren Grad der Lichtreflexion als die mit Zinnfolie und Quecksilber hergestellten Spiegel.

Von John Stenhouse[3]) wurde dann weiter untersucht, welche Substanzen ausser den bereits bekannten noch Silbersalzlösungen unter Bildung eines Silberspiegels reducieren. Er fand, dass die Zahl dieser Substanzen weit grösser ist, als man vor ihm vermutet hatte. Er führt eine ganze Reihe organischer Körper an, die meist aber erst unter Erwärmen einen Silberspiegel liefern, der gewöhnlich weit dunkler ist als der nach dem Draytonschen Verfahren erhaltene. Wichtig

---

1) Phil. Mag. **25**, p. 542; 1844.

2) Compt. rend. **21**, p. 378—379; 1845. — Pogg. Ann. **66**, p. 454 bis 455; 1845.

3) John Stenhouse. Phil. Mag. **26**, p. 233—234; 1845.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

sind von den von Stenhouse aufgeführten reducierenden Substanzen namentlich die Zuckerarten geworden. So giebt z. B. Traubenzucker unter Erwärmen sehr schnell, in der Kälte langsam in 6 bis 12 Stunden einen ziemlich glänzenden Spiegel, der aber auch weit dunkler ist als ein Aldehydspiegel oder ein Draytonscher Spiegel. Als einen nicht leicht zu hebenden Übelstand der Draytonschen Spiegel hebt St. hervor, dass sie mit der Zeit, schon nach einigen Wochen, rotbraune Flecken bekommen und dadurch missfarben werden. St. vermutet, dies komme daher, dass wahrscheinlich von der Oxydation des Öls herrührende Teilchen mitniedergeschlagen werden und die Veränderung des Silberspiegels bewirken. Ob diese Vermutung St.'s richtig ist, erscheint mir fraglich, da auch nach anderen Methoden ohne Öl hergestellte Spiegel diese Veränderung zeigen, selbst wenn sich das Silber nach oben hat absetzen müssen. Zu diesen Mängeln des Draytonschen Verfahrens kommt noch, wie Martin an einer Stelle sehr richtig bemerkt, hinzu, dass diese Methode grosse Geschicklichkeit des Experimentators voraussetzt.

Eine andere Methode ist von J. v. Liebig [1]) angegeben worden. 1 g Silbernitrat wird in möglichst wenig ätzender Ammoniakflüssigkeit und destilliertem Wasser gelöst, bis man 20 ccm einer klaren Lösung erhält. Hierzu fügt man 45 ccm einer Natronlauge vom spec. Gewicht 1,035 oder Kalilauge vom spec. Gewicht 1,050 und bringt den entstehenden schwarzen Niederschlag durch Zusatz von Ammoniak zum Verschwinden. Die Flüssigkeit wird mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 140—150 ccm gebracht und tropfenweise mit einer Silbernitratlösung versetzt, bis ein starker grauer Niederschlag entsteht, den man sich absetzen lässt. Von der abgegossenen klaren Lösung mischt man eine passende Menge mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ ihres Volumens einer Milchzuckerlösung von 1 Teil Milchzucker in 10 Teilen destillierten Wassers. Dieses Gemisch ist die Versilberungsflüssigkeit,

1) J. v. Liebig. Liebigs Ann. **98**, p. 132—139; 1857. — Dinglers Journal **140**, p. 199; 1856. — Pogg. Ann. **101**, p. 315—316. Anm. 2, 1857. Siehe auch H. Vogel. Pogg. Ann. **117**, p. 328; 1862 und G. Quincke: „Herstellung von Metallspiegeln", Pogg. Ann. **129**, p. 54; 1866.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

aus der sich schon in der Kälte Silber abscheidet. Bereits Liebig macht darauf aufmerksam, dass die Natronlauge kein Chlor enthalten darf. Ebenso beeinträchtigt ein Überschuss von Ammoniak die Abscheidung von Spiegelsilber. Er erwähnt ferner die Schwierigkeit der Reinigung des Glases und den Einfluss der Natur des Glases auf die Vollkommenheit der Spiegel. Neben dem Spiegelsilber entsteht ein dicker schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen grau wird und sich fest an das Spiegelsilber anheftet. Beim Versilbern von Plangläsern muss man daher das Silber sich nach oben absetzen lassen. Es ist also eine Vorrichtung nötig, welche das Glas gerade mit der Flüssigkeitsoberfläche in Berührung bringt. Hierdurch wird das Verfahren recht unbequem. Liebig empfiehlt ferner, die Spiegel an einem warmen Orte zu trocknen. Nach G. Quincke lassen sich diese Spiegel leicht polieren, haften aber schlecht am Glase. Ferner ist das Silber in dünnen Schichten manchmal blau, manchmal grau durchsichtig, scheidet sich also in verschiedenen Modifikationen ab, die man nicht in der Hand hat.

Die Methode des bekannten Londoner Optikers John Browning[1]) ist vollständig mit der Liebigschen Methode identisch. Neu ist nur die Vorrichtung, das Glas mit der Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit gerade in Berührung zu bringen.

Im Anschluss hieran sei gleich ein zweites Verfahren von J. v. Liebig[2]) erwähnt. Nach einer längeren Reihe von Versuchen ist Herrn von Liebig dies Verfahren als das beste erschienen zur Herstellung ganz gewöhnlicher Spiegel, die für den Verkauf berechnet sind. Die Versilberungsmischung A besteht aus 140 Vol. einer 10procentigen Silbernitratlösung, 100 Vol. Ammoniaklösung und 750 Vol. reiner Natronlauge vom spec. Gewicht 1,050. Die Ammoniaklösung erhält man durch Auflösen von 242 g schwefelsaurem Ammonium in 1200 ccm Wasser, oder dadurch, dass man

1) John Browning. Chemical News **14**, p. 214; Nov. 1866. — Dinglers Journ. **183**; 1867 und Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch d. Chemie, Bd. II p. 292; 1879.

2) J. v. Liebig. Liebigs Ann. Suppl. Bd. V, p. 257—260; 1867. — Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch d. Chemie, Bd. II, p. 291—292; 1879.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

chlorfreie Salpetersäure mit Ammoniumkarbonat neutralisiert und die Lösung auf 1,115 spec. Gewicht verdünnt. Die Mischung A muss nach dem Bereiten 3 Tage ruhig stehen und wird dann, wenn sie klar geworden ist, mit einem Heber abgezogen. Die Reduktionsmischung wird folgendermassen bereitet: a) 50 g weisser Kandiszucker werden in Wasser zu einem dünnen Syrup gelöst und mit 3,1 g Weinsäure eine Stunde gekocht; dann verdünnt man mit Wasser auf 500 ccm. b) Ferner übergiesst man 2,857 g trockenes weinsaures Kupfer mit Wasser, setzt tropfenweise Natronlauge hinzu, bis sich das blaue Pulver gelöst hat, und verdünnt auf 500 ccm. Die Reduktionsmischung B besteht dann aus 1 Raumteil Zuckerlösung, 1 Raumteil Kupferlösung und 8 Teilen Wasser. Die Versilberungsflüssigkeit C besteht aus 50 Teilen von A, 10 Teilen von β und 250 bis 300 Teilen Wasser. Die Versilberung geschieht in Kästen, in die die Gläser vertikal eingesetzt werden. „Sehr eigentümlich ist, dass ohne den Kupferzusatz der Niederschlag von Silber fleckig wird, während, wenn zu viel Kupfer vorhanden ist, sich gar kein Silber ausscheidet.“ Liebig schreibt weiter, eine Nürnberger Fabrik habe ein Jahr lang hiernach Spiegel angefertigt, aber keine Abnehmer für dieselben gefunden, er hoffe indess, dass sich mit der Zeit das Vorurteil gegen die Silberspiegel legen werde. Der Preis derselben ist nicht höher als der der gewöhnlichen Spiegel. Es fällt sofort auf, dass bei dieser Methode, die für die Fabrikation im grossen berechnet ist, die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen eine komplicierte ist, was bei Versuchen in kleinerem Massstabe umständlich und zeitraubend ist.

Inzwischen waren von anderer Seite schon die verschiedensten Vorschläge zur Herstellung von Silberspiegeln gemacht worden. So hat Dr. J. Löwe[1]) eine Abhandlung veröffentlicht über die nasse Versilberung des Glases auf kaltem Wege. Als Reduktionsflüssigkeit empfiehlt er eine Traubenzuckerlösung. Ferner nimmt er keine Kalilauge oder Natronlauge, da dieselben meist nicht frei von Chlor und Kohlensäure sind. Die Abscheidung von Spiegelsilber wird

1) J. Löwe: Dinglers Journ. **140**, p. 205—207; 1856.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

aber schon durch geringe Spuren dieser Substanzen beeinträchtigt. Reine Lauge zu bereiten, ist mühsam und kostspielig. L. bereitet sich daher eine Lösung von Calciumhydrat, die er zur Versilberungsflüssigkeit hinzusetzt. Die so erhaltenen Spiegel waren öfters ziemlich dunkel.

Ferner hat Wagner[1]) einen Aldehyd, das Rautenöl, als Reduktionsmittel vorgeschlagen.

Wichtiger ist die Methode von Petitjean, die auch Faraday[2]) geprüft und empfohlen hat. Nach Quincke löst man bei dieser Methode 1 g Silbernitrat in 0,7 g starker Ammoniakflüssigkeit. Sollte dies nicht genügen, so setzt man tropfenweise noch soviel Ammoniak hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Zu der ammoniakalischen Silberlösung setzt man 0,11 g krystallisierte Weinsäure in etwa $^1/_2$ ccm Wasser gelöst unter stetigem Schütteln oder Umrühren, um den entstehenden weissen Niederschlag möglichst zu zerkleinern. Zu dieser Flüssigkeit giesst man nach und nach 50 ccm destilliertes Wasser, lässt den weissen Niederschlag sich absetzen und giesst die klare Lösung von diesem ab. Diese Versilberungsflüssigkeit bringt man in Berührung mit den zu versilbernden Glasflächen. Faraday teilt die Methode etwas anders mit; er nimmt noch eine zweite Silberlösung, der doppelt soviel Weinsäure zugesetzt ist. Ferner giebt er einen eigenen Apparat an, um die Reaction unter Erwärmung vorzunehmen. Das so erhaltene Silber ist mit „gräulicher" Farbe durchsichtig. Wenn von Poggendorff[3]) es als ein Nachteil dieses Verfahrens hingestellt wird, dass die Anwendung von Wärme dabei erforderlich ist, so trifft dies nicht zu, da ich auch in der Kälte meist gute Spiegel nach dieser Methode erhalten habe; und Quincke giebt ebenfalls an, dass schon in der Kälte in $^1/_2$ Stunde oder länger sich

---

1) Wagner: Polytechnisches Journ. S. 149 S 447 (??). Siehe auch H. Vogel. Pogg. Ann. **117**, p. 335 u. 336; 1862.

2) Notices of the meetings etc. of the Royal Institution of Great Britain, Vol. VI p. 308. — Pogg. Ann. **101**, p. 313—320; 1857. Siehe auch H. Vogel, Pogg. Ann. **117**, p. 335; 1862 und G. Quincke, Pogg. Ann. **129**, p. 46; 1866.

3) Pogg. Ann. **101**, p. 315, Anmerk. 2; 1857.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

ein Spiegel abscheidet. Quincke giebt als einen Übelstand dieser Methode an, dass man die ganze Versilberungsflüssigkeit stets frisch bereiten müsse. Man kann indess die Methode auch so abändern, wie H. Vogel [1]) es gethan, so dass man eine einprocentige ammoniakalische Silberlösung hat, die sich aufbewahren lässt. Zu 10 ccm hiervon setzt Vogel 1 ccm einer Lösung von 1 Teil Weinsäure in 90 Teilen Wasser. Letztere Lösung hält sich freilich nicht lange. Dieser Übelstand ist aber bei den meisten Versilberungsrecepten vorhanden. Die Reduktionsmischungen müssen meist frisch bereitet sein, namentlich bei den Methoden, bei welchen Zuckerlösungen verwendet werden.

Bemerkenswert ist ferner eine Methode von Martin [2]). 1 g Silbernitrat wird wieder in 0,7 g oder mehr starker Ammoniakflüssigkeit gelöst. Dazu fügt man unter Umschütteln 10 ccm einer reinen Natronlauge vom spec. Gew. 1,035 und verdünnt mit Wasser auf ein Vol. von 80 bis 85 ccm und lässt 24 Stunden stehen, um den Niederschlag sich absetzen zu lassen. Die klare, abgegossene Flüssigkeit wird mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{12}$ ihres Volumens einer Reduktionsflüssigkeit, einer alkoholischen Lösung von invertiertem Rohrzucker versetzt, woraus sich in 5 bis 15 Minuten das Silber abscheidet. Die Reduktionsflüssigkeit wird erhalten, indem man 25 g gewöhnlichen Rohrzucker in 200 g dest. Wassers auflöst, mit 1 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,33) versetzt und 20 Minuten kochen lässt. Hierzu fügt man 50 ccm Alkohol (spec. Gew. 0,84) und verdünnt mit Wasser, bis das Ganze ein Vol. von 500 ccm einnimmt. Das Glas muss beim Versilbern die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. Martin beschreibt ferner das Reinigen der Glasplatten. Quincke rühmt diese Methode und sagt von derselben, dass sich bei ihr das mit blauer Farbe durchsichtige Silber am sichersten abzuscheiden pflegt.

Am meisten zu empfehlen ist aber eine Methode von Böttger [3]). 1) Man löst 5 g Silbernitrat in dest. Wasser,

---

1) H. Vogel, Pogg. Ann. **117**, p. 335; 1862.

2) Martin, Compt. rend. **56**, p. 1044—1045; 1863. — Siehe auch G, Quincke, Pogg. Ann. **129**, p. 55; 1866.

3) F. Kohlrausch, Praktische Physik, p. 162; 1887 und Roscoe und Schorlemmer Bd. II, p. 292—293; 1879. Dr. Löwe teilt in Dinglers

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

versetzt mit Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren fast vollständig verschwindet,. filtriert und verdünnt die Lösung auf 500 ccm. 2) 1 g Silbernitrat wird in etwas Wasser gelöst und in $^1/_2$ l siedendes Wasser eingegossen. Dazu setzt man 0,83 g Seignettesalz und lässt die Mischung kurze Zeit sieden, bis der entstandene Niederschlag grau aussieht. Die Lösung wird heiss filtriert. Die Lösungen halten sich im Dunkeln mehrere Monate. Die gut (mit Salpetersäure, Ätzkali, Alkohol) gereinigte Glasfläche wird in einem Gefäss mit einer einige mm hohen Schicht aus gleichen Raumteilen beider Lösungen bedeckt. Noch bequemer ist es, wie ich gefunden habe, die Glasplatte genau horizontal hinzulegen und soviel wie möglich Versilberungsflüssigkeit darauf zu giessen, sodass dieselbe durch einen kapillaren Rand, der sich bildet, am Abfliessen verhindert wird. Bei der Petitjeanschen Methode lässt sich dies Verfahren ebenfalls anwenden. Nach einer Stunde ist die Reduktion beendigt; die Platte wird abgespült, und das Verfahren kann wiederholt werden, wenn man dickere Spiegel haben will. Nach dem Trocknen kann man die Silberfläche vorsichtig mit dem Ballen der Hand polieren. Zum Schutz kann das Silber mit einem Lack oder Firnis überzogen werden oder bei dickeren Spiegeln galvanoplastisch mit Kupfer. Man kann auch eine zweite Glasplatte auf die Rückseite des Spiegels legen und an den Rändern festkitten [1]). Die Vorzüge des Böttgerschen Verfahrens bestehen vor allem darin, dass die Lösungen nicht kompliciert zusammengesetzt sind, sich leicht und sicher herstellen lassen, was bei keiner anderen Methode in dem Grade der Fall ist. Ferner erhält man sehr schöne Spiegel nach dieser Methode.

Erwähnenswert ist noch die Arbeit von H. Vogel: [2]) „Über die Zustände, in denen das Silber bei der Reduktion

---

Journ. **140**, p. 204; 1856 mit, dass er gesehen habe, wie Prof. Böttger schon vor längerer Zeit sehr schöne Spiegel in der Kälte verfertigt hat. Das Rezept selber ist jedenfalls in Böttgers Polytechnischem Notizblatt veröffentlicht.

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46**, p. 267; 1892.

2) H. Vogel. Monatsber. der Berl. Akad. f. 1862 und Pogg. Ann. **117**, p. 316—341; 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

seiner Salze auf nassem Wege auftritt.“ Hierin wird auch die Bildung von Spiegelsilber besprochen [1]). Zahlreiche organische Substanzen veranlassen unter verschiedenen Umständen eine Reduktion der Silbersalze, bei der das Silber teils als körnig pulvrige Masse, teils als glänzender Spiegel oder in beiden Formen zugleich abgeschieden wird. Es war schon früher bekannt, dass ein Überschuss von Ammoniak und ein Gehalt von Chlor in der Versilberungsflüssigkeit die Bildung von Spiegelsilber beeinträchtigt. V. bestätigt dies bei den verschiedensten Versilberungsmethoden. Das Silber scheidet sich dann mehr in der körnig pulvrigen Modifikation ab, lagert sich an rauhe Stellen der Glasoberfläche zwischen Glas und Spiegelschicht und verursacht so die Bildung von Flecken. Ein vorheriges Ritzen der zu versilbernden Glasfläche befördert die Entstehung von Flecken. Die äussere, freie Oberfläche des Spiegels hat gewöhnlich ein matteres Ansehen als die Glasseite, was nach K. von einer geringen Menge daran haftenden grauen, körnig-pulvrigen Silbers herrührt. Fast jeder Spiegel zeigt ferner im durchfallenden Licht grössere oder kleinere Löcher. Die Natur des Glases ist ebenfalls von Einfluss. Ein strengflüssiges Glas mit vielen Blasen und Schlieren giebt immer einen schlechteren Spiegel als ein leichtflüssiges, vollkommen homogen erscheinendes. Die Natur des Spiegelsilbers hat er ebenfalls festzustellen versucht. Ist dasselbe krystallinisch oder amorph? Der Spiegel bildet eine fest am Glase haftende homogene Masse, die unterm Mikroskop durchaus keine Strukturverhältnisse erkennen lässt. Bei älteren Spiegeln beobachtete V. zuweilen freiwillig entstandene Risse, deren Ränder unterm Mikroskop eine krystallinische Struktur zeigten. Ähnliches beobachtete er bei Rissen, die durch vorsichtiges Drücken mit einem Finger künstlich erzeugt waren. Andere Erscheinungen sprechen aber durchaus gegen eine krystalline Struktur der Spiegel. Ätzen mit Salpetersäure bewirkt ein Ablösen des Silbers vom Glase, ein Zerfallen in lauter kleine unregelmässige Fetzen und Grauwerden des Spiegels. Von einer krystallinen Struktur ist indes beim Ätzen nichts wahrzu-

1) Pogg. Ann. **117**, p. 326; 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

nehmen. Die Entscheidung über die Frage nach der Struktur des Spiegels behält sich V. deshalb noch vor. Er erwähnt ferner das verschiedene Reflexionsvermögen und die verschiedene Durchsichtigkeit der Spiegel, was er auf Unterschiede in der Dicke zurückführt. V. glaubt ferner leicht darüber Rechenschaft geben zu können, warum sich das Silber teils als graue, körnige, pulvrige Masse, teils als glänzender Spiegel abscheidet. Vogel meint, das Spiegelsilber sei das Produkt einer unmittelbaren und vollständigen Reduktion, während die körnig-pulvrigen Massen ein sekundäres Produkt einer unvollständigen Reduktion sind; denn alle Umstände, welche die Reduktion erschweren wie Ammoniaküberschuss, Chlorgehalt etc., erschweren auch die Bildung von Spiegelsilber und befördern die Ablagerung von körnig-pulvrigem Silber.

G. Quincke [1]) hat sich ebenfalls viel mit der Herstellung von Metallspiegeln beschäftigt. Er schreibt: „Wenn die grossen Erwartungen, die an die Belegung des Glases mit Silber geknüpft wurden, nicht in Erfüllung gegangen sind, und man fast überall wieder zu der alten Belegung mit Queksilber und Zinnfolie zurückgekehrt ist, so liegt der Grund einesteils in der Schwierigkeit die Glasplatten zu reinigen, welche belegt werden sollen, und anderenteils in einer Änderung der molekularen Beschaffenheit des Silbers, wodurch dieses die Fähigkeit verliert, das Licht stark zu reflektieren.“ Die mit Firnis überzogenen Spiegel halten sich länger, doch tritt auch bei ihnen nach genügend langer Zeit dieselbe Veränderung ein. Dies Verhalten zeigen alle Metalle. Hierauf beschreibt Quincke namentlich das Putzen der Glasflächen sehr ausführlich und ferner drei besonders geeignete Versilberungsmethoden. Das Trocknen und Polieren der Spiegel behandelt er ebenfalls. Von den Glassorten eignet sich am besten grünes Spiegelglas zum Versilbern. Man findet in dieser Abhandlung manchen schätzenswerten Wink in Betreff des Versilberns.

Im Anschlusse hieran seien noch einige Methoden zur Herstellung von Spiegeln erwähnt, die auf anderen Prinzipien

---

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **129**, p. 44—57; 1866.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

beruhen. Dass man blankgeschliffene Metallstücke als Spiegel benutzen kann, bedarf kaum der Erwähnung. In neuerer Zeit haben die durch Zerstäuben dünner Metalldräte hergestellten Spiegel grösseres Interesse erregt. Schon Faraday [1]) beschreibt die Zerstäubung von Gold und anderen Metallen durch den Entladungsfunken einer Leidener Batterie oder zwischen den Polen einer starken Voltaschen Säule. Das Metall zerstäubt hierbei in kleine Partikel und, wenn die Zerstäubung in der Nähe von Glas, Bergkrystall, Topaz, Flussspat etc. gemacht ist, so legt sich das zerstäubte Metall an die Oberfläche dieser Körper an. Die Zerstäubung geschah in Luft oder in Wasserstoffgas. Diese Ablagerungen waren indes so diskontinuierlich, dass sie die Elektricität nicht leiteten. Faraday untersucht dann hauptsächlich die optischen Eigenschaften dieser Metallschichten.

Plücker [2]) erwähnt nun bei seinen Untersuchungen über Geisslersche Röhren, dass in denselben Metall von der negativen Elektrode sich loslöst und an der Glaswand sich ablagert. Die umgebende Glaswand wird durch die Ablagerung des ungemein fein zerteilten Metalls allmählich geschwärzt, und bei grösserer Dicke der Ablagerung bildet sich zuletzt ein schöner Metallspiegel.

Der Amerikaner Wright [3]) hat dann, jedenfalls ohne Kenntnis dieser Angaben Plückers, dieselbe Entdeckung gemacht und sie dazu verwertet, Spiegel von ausserordentlichem Glanz herzustellen. Die Zerstäubung geschah mit einer Holtzschen Maschine oder mit einem Ruhmkorffschen Induktionsapparat in dem Vacuum einer vor dem Auspumpen mit Wasserstoff gefüllten Geisslerschen Röhre. Das zerstäubte Metall legte sich dabei entweder an die Glaswand oder an ebene Glasstücke an, die in die Nähe der zerstäubten Kathode gebracht wurden. So liessen sich die meisten Metalle zerstäuben.

Später fand dann A. Kundt [4]), dass die durch Zerstäuben

---

1) M. Faraday. Phil. Trans. **147**, p. 152; 1857.
2) Plücker, Pogg. Ann. **105**, p. 67; 1858.
3) Wright, Sill. Journ. **13**, p, 49 und **14**, p. 169; 1877.
4) A. Kundt, Wied. Ann. **27**, p. 59—71; 1866.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

einer Kathode im Vacuum entstandenen Metallspiegel doppelbrechend sind. Die Metalle sind also in zerstäubtem Zustande krystallinisch und zwar gehören sie nicht dem regulären Krystallsystem an. Manche Metalle zeigen dabei starken Dichroïsmus.

Mit der Zerstäubung der Elektroden und mit den Zerstäubungsspiegeln haben sich ferner noch Herwig[1]), Wächter[2]), Schuster[3]), Dessau[4]), Wernicke[5]), Wiener[6]) und Berliner[7]) beschäftigt.

J. Mooser[8]) hat den elektrischen Leitungswiderstand der durch Zerstäuben von Metallen als Kathoden im Vacuum erhaltenen Metallschichten untersucht. Der spec. Widerstand zerstäubter Metalle ist ein grösserer und anderer als der der Metalle sonst. So leitet zerstäubtes Kupfer schlechter als Platin, während es sonst umgekehrt ist. „Zahlreiche Messungen haben dargethan, dass der specifische Widerstand zerstäubter Substanz keineswegs eine konstante Grösse ist.“ Die Ursachen dafür sind noch nicht sicher. Vielleicht erleiden die Metalle chemische Veränderungen, wenn sie an die Luft gebracht werden. Der specifische Widerstand von Platin, das in einem Vacuum zerstäubt war, in dem vorher Wasserstoff war, wurde einmal 11,3 und ein andermal 23,1 mal grösser gefunden als der des gewöhnlichen Platins. Fand die Zerstäubung in Luft statt, so war der specifische Widerstand sogar 82,3 mal grösser als sonst, was auf eine starke Oxydation durch die Luft schliessen lässt.

A. Kundt[9]) hat eine Methode zur Herstellung von Spiegeln angegeben, die darin besteht, dass auf Glas, welches oberflächlich leitend gemacht ist, elektrolytisch eine Metallschicht niedergeschlagen wird. Er versuchte anfänglich,

---

1) H. Herwig, Pogg. Ann. **149**, p. 521—533; 1873.
2) F. Wächter, Wiener Ber. **85**, p. 560; 1882.
3) A. Schuster, Proceed. of the Roy. Soc. London **37**, p. 317, 1884.
4) B. Dessau, Wied. Ann. **29**, p. 353—376; 1886.
5) W. Wernicke, Wied. Ann. **30**, p. 452; 1887.
6) O. Wiener, Wied. Ann. **31**, p. 673; 1887.
7) A. Berliner, Wied. Ann. **33**, p. 289—295; 1888.
8) J. Mooser, Wied. Ann. **42**, p. 639; 1891.
9) A. Kundt, Wied. Ann. **23**, p. 228—252; 1884.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

chemisch versilberte Glasplatten elektrolytisch mit einer Metallschicht zu überziehen. Dies misslang ihm aber, da das Silber sich in Fetzen vom Glase loslöste. Nur verkupfern liessen sich diese Spiegel. Kundt spricht aber die Vermutung aus, bei passender Wahl der Stromstärke etc. liessen sich solche Silberspiegel vielleicht doch dazu verwenden, elektrolytisch darauf andere Metalle niederzuschlagen. Er verfuhr nun folgendermassen. Das Glas wurde oberflächlich durch Platinieren leitend gemacht. In einem Muffelofen brannte er auf dünnem Spiegelglas eine Platinschicht aus einer Lösung eines Platinsalzes in einem ätherischen Öl oberflächlich ein. Auf diesem platinierten Glase wurden dann elektrolytisch die verschiedensten Metalle niedergeschlagen. Mit Hilfe dieser Metallschichten, die meistens keilförmig auf dem Glase abgeschieden wurden, sind in neuerer Zeit von Kundt und seinen Schülern eine ganze Reihe optischer Untersuchungen ausgeführt worden. Ich erinnere nur an die Bestimmung der Brechungsexponenten der Metalle durch Kundt[1]).

Noch eine Methode, spiegelnde Metallschichten zu erzeugen, will ich erwähnen. In den Jahren 1889 und 1891 erschien eine Reihe von Abhandlungen von Carey Lea[2]) über allotrope Formen des Silbers. In denselben giebt der amerikanische Gelehrte Methoden an, Niederschläge herzustellen, welche hauptsächlich aus Silber bestehen. Spiegelglas, auf der einen Seite mit dem Niederschlag bestrichen, giebt schöne Spiegel, allerdings in den verschiedensten Farbentönen. Man kann auch eine kolloïdale Silberlösung auf Glas schichten und dieselbe eintrocknen lassen, so entsteht ebenfalls ein Spiegel. Der Leitungswiderstand dieser allotropen Silberformen ist in jüngster Zeit auch genauer untersucht worden von Oberbeck[3]) und Barus und Schneider[4]). Es ist hierbei freilich nicht nötig, gerade Spiegelglas mit einer Schicht

---

1) A. Kundt. Wied. Ann. **34**, p. 469—489; 1888 und **36**, p. 824; 1889.

2) Carey Lea. Phil. Mag. (5) **31**, p. 238—250. 321—329. 497—504. **32**, p. 337—342; 1891.

3) A. Oberbeck. Wied. Ann. **46**, p. 265; **47**, p. 353; 1892; **48**, p. 745; 1893.

4) C. Barus und E. A. Schneider. Z. f. phys. Chemie **8**. p. 278 bis 298; 1891. — Wied. Ann. **48**, p. 327; 1893.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

allotropen Silbers zu versehen. Man kann die Niederschläge ebenso gut auf Porzellan oder Kartonpapier auftragen, wie es Oberbeck gethan hat.

Natur und allgemeines Verhalten des Spiegelsilbers.

Von dem nach der Methode von Kundt elektrolytisch aus einer Lösung von KCN.AgCN auf platiniertem Glase niedergeschlagenen Silber ist wohl anzunehmen, dass es die Struktur des gewöhnlichen Silbers besitzt. Bis jetzt ist wenigstens noch kein Unterschied zwischen dem so elektrolytisch abgeschiedenen und dem gewöhnlichen Silber festgestellt worden. Letzteres krystallisiert im regulären System, meist in Oktaëdern. Die in Geisslerschen Röhren durch Zerstäuben einer Kathode hergestellten Zerstäubungsspiegel sind doppelbrechend, wie Kundt gefunden hat, gehören also einem nichtregulären Krystallsysteme an. Von dem von Carey Lea zuerst dargestellten sogenannten allotropen Silber hat man erkannt, dass es kolloidal ist. Die nach der oben zuletzt erwähnten Methode hergestellten Spiegel sind also wenigstens anfänglich überhaupt nicht krystallinisch. Das Silber (und vielleicht ebenso die anderen Metalle) existiert also gerade wie der Kohlenstoff und der Schwefel in drei wohlcharakterisierten allotropen Formen, zwei krystallinischen und einer amorphen. Für die letzte Form ist bezeichnend, dass sie in recht verschiedenen Zuständen vorkommt. Vom Palladium war ja schon länger bekannt, dass es dimorph ist und sowohl in Oktaëdern des regulären Krystallsystems als auch in hexagonalen Tafeln existiert. Daneben ist vom Palladium wie von allen platinartigen Metallen eine dem amorphen Kohlenstoff entsprechende schwarze, schwammige Modifikation bekannt.

Es gilt nun, zu untersuchen, welcher Natur das nach den gebräuchlichsten Reduktionsmethoden mit organischen Substanzen auf nassem Wege abgeschiedene Spiegelsilber ist. In dem oben gegebenen Litteraturauszuge ist hierüber schon manches erwähnt. Nach manchen Methoden erhält man Spiegel, die nur dunkel spiegeln. Das Silber ist ferner nicht immer mit derselben Farbe durchsichtig. Es giebt

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

gelblich, graugrün, violett oder schön blau durchsichtiges Spiegelsilber. Vogel hat sich ferner schon die Frage vorgelegt, ob das Spiegelsilber krystallinisch oder amorph sei. Auch die Frage nach den Bedingungen der Entstehung von Spiegelsilber hat er schon aufgeworfen.

Die Abscheidung von Spiegelsilber hat man allgemein für einen einfachen chemischen Vorgang angesehen, woraus sich der häufig gebrauchte Ausdruck „Niederschlag" von Spiegelsilber erklärt. Das Spiegelsilber scheidet sich nun aber nicht blos nach unten ab, sondern an der ganzen Begrenzung der Versilberungsflüssigkeit und zwar sowohl an den Wänden wie an der freien Oberfläche. Die schönsten Spiegel erhält man ja überhaupt, wenn man sich das Silber nach oben an Glas, das gerade die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, absetzen lässt. Merkwürdig ist ferner, dass sich das Silber hierbei in kohärenter Form abscheidet, während es durch andere Reduktionsmittel in körnig pulvriger Form niedergeschlagen wird oder in kolloïdaler Lösung bleibt. Siehe hierüber den Erklärungsversuch von H. Vogel oben.

Prof. Dr. O. Lehmann[1]) hat Vermutungen darüber angestellt, wie der Vorgang beim Versilbern von Glas aufzufassen ist. Er hält denselben für einen elektrischen. „Es wäre zu erinnern an die von Becquerel beobachteten Elektrocapillarwirkungen und an den Umstand, dass Glaswände gewöhnlich mit einer äusserst dünnen Lösung von Natronsilikat überzogen sind, welche möglicherweise durch Erzeugung elektrischer Ströme auf die Metallfällungen von Einfluss ist. Auffallend ist jedenfalls, dass bei Herstellung der Silberspiegel nach bekannten Methoden der Silberniederschlag nicht allenthalben in der Flüssigkeit sich ausbildet und dann auf das Glas absetzt, sondern von Anfang an dicht der Glasoberfläche anliegt und sich auf derselben verdichtet, sowie dass auf die Güte der Spiegel die Natur des Glases von erheblichem Einfluss ist." Was den letzteren Punkt betrifft, so beruft sich Lehmann auf Vogel.[2]) Richtig ist an diesen

---

1) O. Lehmann: Molekularphysik, Leipzig 1888, Bd. I, p. 518 und p. 849.

2) H. Vogel: Pogg. Ann. **117**, p. 332—333; 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Bemerkungen Lehmanns, dass bei der Spiegelversilberung sich das Spiegelsilber nur an der Grenzfläche der Versilberungsflüssigkeit abscheidet. Die Ähnlichkeit mit der galvanischen Metallabscheidung ist scheinbar gross. Auch dort wandert das Metall zur Kathode und wird erst sichtbar, wenn es sich hier absetzt. Die Flüssigkeitsgrenzfläche bei der Spiegelversilberung ähnelt also einer Kathode, insofern als dort die Abscheidung und Verdichtung des Silbers zu einer zusammenhängenden Schicht erfolgt. Sofort fällt jedoch ein Unterschied zwischen der chemischen Zusammensetzung der Versilberungsflüssigkeiten bei der Spiegelversilberung und der galvanischen Versilberung auf. Für alle Spiegelversilberungsrezepte ist charakteristisch, dass eine ammoniakalische Silbernitratlösung genommen wird, die aber keinen Überschuss an Ammoniak enthalten darf. Erwärmen beschleunigt die Abscheidung. Ebenso ist bei vielen Methoden die Anwesenheit von Kalium-, Natrium- oder Calciumhydrat erwünscht. Höchst schädlich ist dagegen, wie schon frühzeitig gefunden wurde, die Anwesenheit von Chlor in der Versilberungsflüssigkeit. Die verwandten Elemente Brom, Jod und Fluor und besonders Cyan z. B. in der Form von Cyankalium sind ebenso hinderlich bei der Herstellung von Silberspiegeln. Bei der galvanischen Versilberung ist die Anwesenheit der für die Spiegelversilberung so äusserst schädlichen Substanzen wie z. B. Cyan gerade durchaus vorteilhaft. Zur galvanischen Vorsilberung nimmt man ja meist eine Lösung von $KCN.AgCN$. Das ist ein höchst charakteristischer Unterschied.

Wenn ferner Lehmann die Vermutung ausspricht, dass vielleicht eine dünne Schicht von Natronsilikat, die alle Gläser überzieht, bei Entstehung des Spiegelsilbers von Bedeutung ist, indem sie durch Erzeugung elektrischer Ströme die Metallfällung veranlasst, so ist hiergegen zu erinnern, dass irgend ein Beweis für diese Vermutung nicht erbracht ist. Ausserdem legt sich das Spiegelsilber nicht bloss an das Glas oder die Gefässwände an, sondern auch die freie Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit demselben. Es ist somit überhaupt zweifelhaft, ob die Mitwirkung des Glases bei der Abscheidung von Spiegelsilber notwendig ist. Wenn

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

sich auf mangelhaft gereinigtem Glas weniger leicht und gut Silber absetzt, so erklärt sich dies einfach durch die grosse Empfindlichkeit der Methoden für Spuren von Chlor etc. Letzteres ist auch der Grund dafür, dass man immer mit destilliertem Wasser und überhaupt mit reinen Materialien arbeiten muss. Ferner beruft sich Lehmann darauf, dass die Güte des Glases von Einfluss auf die Versilberung ist. In wiefern nun aber die Güte des Glases mit einer auf dem Glase vorhandenen Natronsilikatschicht in Beziehung stehen soll, ist mir nicht verständlich. Um festzustellen, ob zur Abscheidung von Spiegelsilber das Vorhandensein einer Natronsilikatschicht notwendig ist, muss man genauer untersuchen, ob sich Silber auch an andere Substanzen als Glas in Form eines spiegelnden Überzugs anlegt. Vogel[1]) berichtet, dass in einem Gefässe, dessen Wände „keine Adhäsion zum Silber haben, z. B. in einem Kautschucknapf", nur sehr wenig Spiegelsilber an der Oberfläche entsteht. Unter Benutzung des Böttgerschen Versilberungsrezeptes habe ich nun untersucht, an welche Substanzen ausser Glas sich Spiegelsilber noch anlegt. Glimmerblätter lassen sich sehr schön versilbern. Dies ist übrigens schon längst bekannt. Schon C. Puscher[2]) erwähnt die Herstellung von Glimmerspiegeln mit Silberbelegung und giebt eine technische Verwendung derselben an. Auch Bergkrystall, Porzellan, isländischer Doppelspat, Marmor etc. lassen sich ganz gut mit einem Silberüberzug versehen. Man erhält hierbei oft recht schöne Spiegel. In einem Platintiegel oder auf Silberblech geht die Abscheidung von Silber genau in derselben Weise vor sich. Ungeeignet, um Spiegelsilber darauf niederzuschlagen, sind alle diejenigen Substanzen, welche sich der Versilberungsflüssigkeit gegenüber nicht neutral verhalten. So lassen sich z. B. die Metalle, welche in den meisten Spannungsreihen zwischen Silber und Kalium stehen und elektropositiver als Silber sind, nicht mit einem Überzug von Spiegelsilber überziehen, da sie selber, wie z. B. das Zink, die Silberlösung unter Bildung schwammigen Silbers

1) H. Vogel. Pogg. Ann. **117**, p. 338; 1862.
2) C. Puscher. Dinglers Journ. **183**, p. 497; 1867.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

reducieren. Poröse Substanzen wie Gyps, Kreide, Kartonpapier, Holz etc. eignen sich auch nicht dazu, mit Spiegelsilber belegt zu werden. Glas, welches rauh ist, Schlieren und Ritzen enthält, ist daher bei der Herstellung von Silberspiegeln zu verwerfen. Im übrigen scheidet sich aber das Spiegelsilber auf den verschiedensten Substanzen ab, sogar auf Glas, welches mit einem Schellacküberzug versehen war, was freilich nicht zur Schönheit des Spiegels beiträgt. Immerhin ist aus alledem ersichtlich, dass eine Natronsilikatschicht des Glases in keiner Weise an der Abscheidung des Silbers beteiligt ist. Man könnte höchstens vermuten, dass das zuerst abgeschiedene Silberteilchen elektrolytisch an der Abscheidung weiteren Silbers beteiligt ist. Dafür fehlt aber zunächst der Nachweis, dass das Spiegelsilber seiner Natur nach mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber identisch ist. Es ist also überhaupt sehr zweifelhaft, ob die Abscheidung von Spiegelsilber wirklich als ein elektrolytischer Vorgang aufgefasst werden darf.

Was nun weiter die Eigenschaften des Spiegelsilbers betrifft, so erscheint mir eine Beobachtung interessant, die Quincke gemacht hat. Letzterer bestimmt [1]) die Brechungsexponenten der Metalle aus Interferenzerscheinungen. Nach zwei verschiedenen Methoden erhält er dabei allerdings sehr von einander abweichende Werte. Die nach der einen Methode erhaltenen Werte kommen nun freilich den von Kundt neuerdings ermittelten genauen Werten wenigstens einigermassen nahe. Merkwürdig ist nun folgende Angabe Quinckes [2]). Bei Silber, welches mit blauer oder violetter Farbe oder Gold, welches mit brauner oder blaugrüner Farbe durchsichtig war, wurde die Lichtgeschwindigkeit grösser als in Luft gefunden. Bei Silber, das mit gelber oder grauer Farbe durchsichtig war, ergab sich die Lichtgeschwindigkeit im Metall kleiner als in Luft und analog bei manchen Goldvarietäten. „Metallplatten von Gold und Silber, in denen sich das Licht mit grösserer Geschwindigkeit als in Luft bewegt hatte, verwandeln sich durch blosses Liegen in der

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **119**, p. 368—388; 1863.
2) G. Quincke, Pogg. Ann. **119**, p. 381—382; 1863.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Luft in solche, in denen sich das Licht langsamer als in Luft fortpflanzt." Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass Quincke mit Silberschichten experimentirte, die nach den Methoden von Petitjean, Liebig oder Martin chemisch niedergeschlagen und unter Erwärmen getrocknet waren. Es scheint somit wirklich bei manchen der von Quincke untersuchten Metallschichten eine Veränderung des Brechungsexponenten und zwar eine Vergrösserung mit der Zeit stattgefunden zu haben.

Bemerkenswert ist weiter die schon in der Einleitung erwähnte Entdeckung Oberbecks [1]), dass nach der Böttgerschen Vorschrift angefertigte Silberspiegel, die in der Kälte hergestellt und an der Luft getrocknet waren, einen sehr hohen elektrischen Leitungswiderstand hatten, der mit der Zeit anfänglich sehr schnell und dann immer langsamer abnahm, sodass sogar nach zwei Jahren die Endwerte für den Widerstand noch nicht erreicht waren. Oberbeck glaubt daher annehmen zu müssen, dass das Silber anfänglich eine andere molekulare Beschaffenheit hatte als gewöhnliches Silber und sich dem letzteren mit der Zeit mehr und mehr näherte. Darnach scheint das Spiegelsilber den von Carey Lea entdeckten und von Oberbeck näher untersuchten sogenannten allotropen Silbermodifikationen sehr nahe zu stehen.

Der elektrische Leistungswiderstand des Spiegelsilbers.

Die von Oberbeck angestellten Versuche habe ich wiederholt. Zu dem Zwecke stellte ich eine Reihe von Spiegeln nach der Böttgerschen sowie nach anderen Methoden auf kaltem Wege her. Die Spiegel waren belegte Glasstreifen von 10 bis 20 cm Länge und 2 bis 4 cm. Breite. Nach beendigter Versilberung wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Spiegel mit destilliertem Wasser abgespült und zum Trocknen auf die eine Kante gestellt oder durch Darüberblasen trockener Luft schneller getrocknet. Die Versilberung sowohl wie das Trocknen geschah also auf kaltem Wege. Quincke empfiehlt Trocknen der Spiegel in einem heissen

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46**, p. 265—268; 1892.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Luftstrome oder in einer warmen Ofenröhre, weil dadurch der Silberüberzug fester am Glase haftet. Letzteres ist richtig; aber durch das Erwärmen wird zweifelsohne die Natur des Spiegelsilbers schon bedeutend verändert und mir kam es doch darauf an, das Spiegelsilber möglichst unverändert zu untersuchen. Die Enden der Spiegel wurden fest mit Stanniol umwickelt, und dann wurde der Widerstand derselben in der Wheatstoneschen Brücke mit Benutzung eines Spiegelgalvanometers bestimmt. Durch Kupferstreifen, welche mittelst daran befestigter Bleiklötze auf das Stanniol gedrückt wurden und an denen oben der Leitungsdrat angeschraubt war, geschah die Einordnung des Spiegels in die Wheatstonesche Brückenkombination. Zunächst untersuchte ich drei Spiegel a b c, die nach der Böttgerschen Methode hergestellt waren, wobei das Silber sich nach unten hatte absetzen müssen. Der letzte Spiegel war erst zwei Tage später angefertigt worden als die beiden übrigen. Die Spiegel waren dunkelblau durchsichtig. Die Rückseite war matt und unansehnlich und hatte einen graubraunen Farbenton. Mit einem Überzug von Schellack oder drglch. wurden die Spiegel nicht versehen. Die Aufbewahrung geschah in Kästen. Die Werte für die Widerstände der Spiegel a, b, c sind in den betreffenden Columnen der folgenden Tabelle, in Ohm ausgedrückt, mitgeteilt.

Tabelle I.

Zeit	a	b	c
8. Nov. 92. 8 h V.	19,9	37,0	—
1 h N.	17,1	33,5	—
4 h N.	16,8	31,0	—
9. Nov. 92. 8 h V.	13,2	26,5	—
1 h N.	13,0	25,3	—
5 h N.	12,6	24,9	—
10. Nov. 92. 5 h N.	—	—	398
6 h N.	—	—	322
11. Nov. 92	10,2	19,3	250
12. „ „	9,43	18,8	157
14. „ „	8,44	18,1	96,2
15. „ „	8,31	17,7	88,7
17. „ „	7,49	16,7	63,8
26. „ „	6,60	15,7	41,0

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Die Endwerte für die Widerstände sind noch lange nicht erreicht. Das Aussehen dieser drei Spiegel war dabei scheinbar wenig verändert. Die Entdeckung Oberbecks bestätigte sich somit vollkommen. Ich stellte nun mehrere andere Spiegel ebenfalls nach der Böttgerschen Vorschrift her, aber so, dass das Silber sich nach oben abscheiden musste. Dabei erhielt ich schöne Silberspiegel, deren Rückseite bräunlichgelb aussah und spiegelglänzend war. Dann ergaben sich folgende Werte für die Widerstände der Spiegel a, b, c.

Tabelle 2.

Zeit	a	b	c
6. März 93	31,4	13,2	7,97
7. „ „	26,6	11,9	6,79
8. „ „	25,9	10,9	5,55
15. „ „	24,1	9,41	4,51
17. April „	19,0	6,65	2,86
26. „ „	17,7	6,21	2,76
2. Mai „	16,5	6,78	2,70
5. „ „	16,6	6,26	2,60
8. „ „	16,3	6,23	
12. „ „	16,0	5,82	
18. „ „	13,9	5,59	
25. „ „	13,0	5,02	

Auch hier waren die Endwerte noch lange nicht erreicht. Die Erscheinung ist genau dieselbe wie vorher. Es ist für die Beobachtung der Widerstände gleichgiltig, ob man sich das Silber nach unten oder oben absetzen lässt. Die Spuren matter körniger Substanz, welche sich an die Rückseite des nach unten abgeschiedenen Spiegelsilbers anlegen und dieselbe matt und unansehnlich erscheinen lassen, sind demnach für die Abnahme der Widerstände ohne Bedeutung. Das Aussehen der letzten 3 Spiegel war nicht dasselbe geblieben. Ihr Reflexionsvermögen schien mir zuletzt abgenommen zu haben, auch schienen sie mir nicht mehr so schön blau durchsichtig zu sein wie anfänglich, und vor allem waren in den Spiegeln a und b anfangs Mai eine ganze Anzahl kleiner kreisrunder Löcher entstanden. Solche Löcher und Flecken bilden sich bei den nach den verschiedensten Methoden hergestellten Silberspiegeln, namentlich bei unge-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

firnisten, häufig mit der Zeit. Dies erwähnen, wie oben auch mitgeteilt ist, schon Stenhouse und Quincke. Im Zusammenhang mit der Bildung dieser Löcher und der dadurch bedingten teilweisen Unterbrechung der Continuität an diesen Stellen steht wohl die beobachtete kleine Unregelmässigkeit in der Abnahme der Widerstände von a und b am 2. und 5. Mai.

Nach der Methode von Petitjean verfertigte ich ebenfalls 3 Spiegel a, b, c, wobei sich das Silber nach unten absetzte. Die Werte für die Widerstände dieser Spiegel sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 3.

Zeit	a	b	c
11. Nov. 92; 5 h N.	158	114	27,8
12. „ „ 8 h V.	70,9	71,5	14,6
12 h M.	65,2	68,3	14,2
14. „ „ 8 h V.	40,2	46,0	9,64
15. „ „	34,9	43,2	8,81
17. „ „	27,9	34,5	8,03
26. „ „	17,2	28,8	5,42
2. Dez. „	15,3	26,1	4,73
11. „ „	16,3	25,4	4,50
20. „ „	14,7	24,5	4,12

Das Aussehen dieser Spiegel war zuletzt ziemlich dasselbe wie vorher, nur Spiegel a war etwas löcherig geworden. Nach der Methode von Petitjean erhält man meist sehr schöne Spiegel, aber diese pflegen gerade sehr schnell mit einer Unzahl kleiner Löcher und rothbraunen Flecken sich zu versehen.

Nach dem Verfahren von Drayton habe ich ebenfalls Spiegel hergestellt, unter Weglassung freilich des im Rezept angegebenen Ammoniumkarbonats. Da nun in den Mitteilungen über das Verfahren von Drayton nicht gesagt ist, in welchen Mengen die einzelnen Substanzen angewandt werden müssen, so suchte ich mir durch Probieren zu helfen. Die von mir so erhaltenen Spiegel standen freilich den von mir nach anderen Rezepten erhaltenen an Schönheit nach. Die Widerstandsmessung der Spiegel a, b, c, d ergab die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 4.

Zeit	a	b	c	d
2. Mai 93; 7 h N.	284			
3. „ „ 10 h V.	272			
4. „ „ 8 h V.	264			
„ 7 h N.	—	228	1350	155
5. „ „ 9 h V.	257		912	145
6. „ „	251		770	133
10. „ „	244	188	697	125
12. „ „	242	175	662	123
18. „ „	239	168	624	118
25. „ „	236	157	595	114
5. Juni „	—	—	—	109

Bei Spiegeln, die nach anderen Methoden hergestellt waren, gelang es mir anfänglich nicht, eine stetige Widerstandsabnahme zu konstatieren. Mehrfach beobachtete ich sogar eine geringe Widerstandszunahme nach der Anfertigung oder ein unregelmässiges Schwanken. Nun sind die Versilberungsflüssigkeiten namentlich bei den Methoden von Böttger und Petitjean verhältnissmässig einfach zusammengesetzt. Bei den meisten anderen sind die Lösungen viel komplicierter, namentlich ist fast stets Natron- oder Kalilauge dabei. Die Vermutung lag nahe, dass vielleicht die komplicierte Zusammensetzung der Lösungen bei diesen Methoden das abweichende Verhalten bedingt. Ich versuchte daher, möglichst viele Zusätze fortzulasssn und die so erhaltenen Spiegel zu untersuchen. Hierzu erschien mir namentlich die zweite Liebigsche Methode vom Jahre 1867 geeignet. In der Silberlösung liess ich den Zusatz von Natronlauge etc. fort und nahm einfach eine 1 procentige Silbernitratlösung. Als Reduktionsmischung nahm ich die von Liebig angegebene, doch ohne den Zusatz von weinsaurem Kupfer. 50 g weisser Kandiszucker wurden in Wasser zu dünnem Syrup gelösst und mit 3,1 g Weinsäure eine Stunde gekocht und dann auf 500 ccm verdünnt. 1 Teil dieser Lösung wurde noch mit 9 Raumteilen Wasser weiter verdünnt. Dies gab die Reduktionsmischung. 6 Vol. Silberlösung mit 1 Vol. Reduktionsmischung diente als Versilberungsflüssigkeit. Die Widerstände der so erhaltenen Spiegel a, b, c, d sind in den betreffenden Columnen der folgenden Tabelle mitgeteilt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 5.

Zeit	a	b	c	d
15. März 93; 11 h V.	3808			
6 h N.	3388			
17. April 93	1371			
26. „ „ 12 h V.	934	24,3	240	
27. „ „ 10 h V.	—	18,5	187	56,6
3 h N.	—	—	—	43,7
3. Mai „	—	13,6	128	21,4
5. „ „	584	12,9	76,0	17,6
8. „ „	508	11,4	47,5	14,4
12. „ „	392	10,7	41,7	12,6
16. „ „	329	9,90	37,1	12,2
18. „ „	288	8,12	35,3	11,9
25. „ „	214	7,17	32,0	11,7
4. Juni „	169	—	—	—
12. „ „	142	—	—	—

Das Silber hatte sich bei diesen Spiegeln nach oben abgesetzt.

Auch wenn der Silberlösung noch Natronlauge zugesetzt wurde, konnte die Widerstandsabnahme konstatiert werden. Ich nahm die Silberlösung von der ersten Liebigschen Methode vom Jahre 1856, welche Natronlauge enthält, und mischte 9 Teile derselben mit 1 Teil der obigen Reduktionslösung, die durch Kochen von Kandiszucker mit Weinsäure erhalten wird. Der Widerstand eines so hergestellten Spiegels, welcher schon nach einer halben Stunde aus der Versilberungsflüssigkeit genommen werden konnte, zeigte die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte.

Tabelle 6.

Zeit	Widerstand
2. Mai 93; 4 h N.	1040
3. „ „ 10 h V.	900
4 h N.	841
4. „ „	804
6. „ „	677
8. „ „	612
10. „ „	574
12. „ „	559
16. „ „	515
18. „ „	489
25. „ „	397

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Bei einem Zusatz von weinsaurem Kupfer zur Reduktionsflüssigkeit, nach Art wie es Liebig empfiehlt, dauerte es bei mir sehr lange, bis sich ein Spiegel bildete, und die so erhaltenen Spiegel zeigten zwar einige Schwankungen, aber keine stetige Abnahme des Widerstandes. Erwähnen will ich ferner, dass ich meist auch schon bei einem Zusatz von Natronlauge die Abnahme des Widerstandes nicht konstatieren konnte, namentlich wenn die Herstellung der Spiegel längere Zeit in Anspruch nahm. Oben ist ein Fall herausgegriffen, wo schon nach einer halben Stunde ein Spiegel mit messbarem Widerstande entstanden war. Bei der Reduktion mit Milchzucker nach der ersten Liebigschen Methode, jedoch ohne Zusatz von Natronlauge, erhielt ich in der Kälte nur äusserst dünne Spiegel, die überhaupt nicht leiteten. Nach Zusatz von Natronlauge erhielt ich etwas dunkel reflektierende Spiegel, bei gewöhnlicher Temperatur allerdings auch erst im Verlauf von mehreren (6—12) Stunden. Dieselben waren teils blau teils grau durchsichtig, leiteten ziemlich gut und zeigten keine Abnahme des Widerstandes, sondern eher eine kleine Zunahme, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 7.

Zeit	a	b
17. Nov. 92; 8 h V.	8,50	2,37
„ „ „ 5 h N.	8,77	2,49
18. „ „ 8 h V.	8,75	2,57
19. „ „ 8 h V.	9,38	2,68
26. „ „ 8 h V.	9,48	2,99

Der Widerstand scheint sich dabei allmählich einer bestimmten Grenze zu nähern. Die Methode von Martin lieferte nun schon in ganz kurzer Zeit Spiegel, die schön blau durchsichtig sind, aber keine Abnahme des Widerstandes zeigen. Auf die Gründe des abweichenden Verhaltens der beiden zuletzt erwähnten Silberspiegelsorten werde ich später noch näher eingehen.

Es hat sich also gezeigt, dass man nach verschiedenen Versilberungsmethoden Silberspiegel erhält, deren elektrischer Leitungswiderstand mit der Zeit bedeutend abnimmt. Wie schon mehrfach erwähnt, hat Oberbeck dies schon bei den

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Spiegeln entdeckt, die nach der Böttgerschen Methode auf kaltem Wege hergestellt waren. Er spricht ferner die Vermutung aus, dass bei diesen Spiegeln das Silber anfänglich eine wesentlich andere molekulare Beschaffenheit hatte als gewöhnliches Silber und sich dem letzteren mit der Zeit mehr und mehr näherte. Er glaubt ferner, dass die besprochenen Silberspiegel ebenfalls aus einer allotropen Silbermodifikation bestehen[1]). Für diese Vermutung spricht schon teilweise das Aussehen der Spiegel. Selbst die Glasseite derselben spiegelt meist in einem Metallglanze, der beim Nebeneinanderhalten dem des natürlichen Silbers doch keineswegs gleicht. Lässt man nun das Silber sich nach oben absetzen, so erhält man Spiegel, deren belegte Fläche sehr gut spiegelt, aber feucht rötlich aussieht und trocken einen gelbroten Metallglanz zeigt. Also auch äusserlich ähnelt das in der Kälte abgeschiedene Spiegelsilber, dessen Widerstand mit der Zeit abnimmt, sehr den von Oberbeck[2]) beschriebenen und näher untersuchten Modifikationen des „goldfarbigen" und „kupferfarbigen" allotropen Silbers. Zur Herstellung der letzteren Sorten von Silber dienen Lösungen von Silbernitrat, Seignettesalz und Ferrosulfat. In dem Böttgerschen Versilberungsrezept fehlt hiervon nur Ferrosulfat. Wenn nun aber das nach verschiedenen Methoden erhaltene Spiegelsilber allotroper Natur sein soll, so muss seine Überführung in natürliches Silber oder in Modifikationen, die dem letzteren nahe stehen, durch die verschiedensten äusseren Einwirkungen möglich sein.

Veränderungen des Spiegelsilbers durch äussere Einflüsse.

In analoger Weise wie Oberbeck[3]) das allotrope oder kolloïdale Silber untersucht hat, habe ich das Verhalten des Spiegelsilbers gegen die verschiedensten Einwirkungen zu ermitteln versucht.

Zunächst ist zu bemerken, dass ein Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Widerstände der untersuchten Silber-

1) A. Oberbeck. Wied. Ann. **46**, p. 269; 1892.
2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **47**, p. 356; 1892.
3) A. Oberbeck, Wied. Ann. **46**, p. 265 und **47**, p. 353: 1892.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

spiegel nicht stattfindet. Ein Behauchen der belegten Seite der Spiegel ändert den Widerstand nicht. Es ist ja auch erklärlich, dass die Feuchtigkeit auf diese kohärenten, fest am Glase haftenden Silberschichten weniger Einfluss ausübt als auf Silberpräparate, die auf Kartonpapier aufgetragen sind.

Um nun den Einfluss der Erwärmung auf das Spiegelsilber festzustellen, stellte ich mir nach der Böttgerschen Methode mehrere Spiegel her unter starker Erwärmung der Versilberungsflüssigkeit. Die Spiegel waren graugrün durchsichtig und zeigten eine etwas andere Färbung der Rückseite als sonst. Die Widerstandsmessung der so erhaltenen Spiegel a, b, c ergab folgende Werte.

Tabelle 8.

Zeit	a	b	c
21. Nov. 92 N.	11,1	10,4	2,67
22. „ „ V.	11,4	10,6	2,70
N.	11,3	10,7	2,75
24. „ „ V.	11,7	10,8	2,92
26. „ „ V.	12,0	10,95	3,05
30. „ „ V.	12,0	11,23	3,14
2. Dez. „ N.	12,1	11,45	3,45

Diese Spiegel hatten also einen verhältnismässig kleinen Widerstand, der sogar, weigstens in der ersten Zeit etwas zunimmt. Daraus geht klar hervor, dass sich in der Wärme bei dieser Methode das Silber in einer ganz anderen Modifikation abscheidet als bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in einer Modifikation, die die Elektricität weit besser leitet und dem gewöhnlichen Silber weit näher steht.

Der Einfluss der Erwärmung auf die Natur des Spiegelsilbers äussert sich aber auch dann noch, wenn sich das Silber bereits abgeschieden hat. Ein nach der Böttgerschen Methode in der Kälte frisch bereiteter und getrockneter Spiegel wurde etwa eine Stunde lang in eine ziemlich warme Ofenröhre gelegt. Vorher betrug sein Widerstand 310,5 Ohm, nach der Erwärmung nur 2,75 Ohm. Jetzt zeigte der Spiegel keine Abnahme seines Widerstandes mit der Zeit mehr.

Die Erwärmung eines Spiegels in Wasser bewirkt ebenfalls eine bedeutende Abnahme des Widerstandes. Ich be-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

stimmte den Widerstand zweier frisch nach der Böttgerschen Methode bereiteter Spiegel a und b und kochte dieselben in einem Gefäss mit Wasser. Zwischen 50 und 60 Grad schien sich die Färbung der Rückseite etwas zu ändern. Die Spiegel wurden bis auf 85° erwärmt und dann sogleich durch Darüberblasen trockener Luft getrocknet; hierauf wurde ihr Widerstand wieder bestimmt. Dabei ergaben sich die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle 9.

Zeit	a	b	Bemerkungen.
28. Nov. 92 3 h N.	2600	2150	Vor der Erwärmung.
4 h N.	32,6	14,7	Nach der Erwärmung.

Auch diese Spiegel zeigten jetzt keine Abnahme des Widerstandes mehr, sondern eine kleine Zunahme. Hierbei wird man unwillkürlich an das künstliche Altern von Widerständen aus frisch gezogenem Drate erinnert. Letztere zeigen ebenfalls zeitliche Schwankungen, die durch Kochen der Widerstände abzukürzen gesucht werden.

Um die Einwirkung des Lichtes auf das Spiegelsilber festzustellen, setzte ich 3 Böttgersche Spiegel, bei denen sich das Silber nach oben abgeschieden hatte, mit ihrer belegten Seite der direkten Bestrahlung durch das Sonnenlicht aus. Dabei ergab sich:

Tabelle 10.

Zeit	a	b	c	Bemerkungen
12. Mai 93;	18,9	17,9	19,2	Spiegel schon 2 Tage alt.
14. „ „ 10 h 30′ V.	15,8	14,7	15,8	Von 10 h 30′ bis 11 h 30′ belichtet.
11 h 30′ V.	6,98	4,23	5,58	
1 h N.	3,79	3,84	3,65	Von 11 h 45′ bis 1 h belichtet.
15. „ „ 1 h N.	3,90	4,29	3,82	

Analog wie bei dem anderen allotropen Silber erniedrigt sich also bei diesen Spiegeln der elektrische Leitungswiderstand durch Einwirkung des Lichtes. Die Erwärmung durch die Bestrahlung kam hierbei wohl erst in zweiter Linie in Be-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

tracht, da bei der trockenen Erwärmung ziemlich bedeutende Temperaturerhöhungen (über 100°) nötig sind, um eine vollständige Umwandlung des Spiegelsilbers zu bewirken. Ist die Einwirkung der Wärme oder des Lichtes nicht intensiv genug oder von nicht genügend langer Dauer gewesen, so tritt zwar eine Widerstandserniedrigung ein, aber die Umwandlung des Silbers ist keine vollständige, da dann der Widerstand mit der Zeit noch weiter abnimmt.

Weiter habe ich die Einwirkung verschiedener Chemikalien auf das Spiegelsilber untersucht. Schon Vogel giebt, wie auch oben erwähnt ist, an, dass beim Ätzen mit Salpetersäure das Silber sich vom Glase ablöst und in lauter unregelmässige Fetzen zerfällt. Salzsäure und Schwefelsäure wirken auffallender Weise ebenso. Ich behandelte die Spiegel daher mit ziemlich verdünnten Säuren und liess die letzteren nur kurze Zeit einwirken. 3 nach der Böttgerschen Methode mit allen Vorsichtsmassregeln kalt hergestellte Spiegel, die tiefblau durchsichtig waren und eine matte, graubraune Rückseite hatten, tauchte ich momentan in 10 procentige Salzsäure und spülte sie sofort mit destilliertem Wasser ab. Jetzt waren die Spiegel hellgraugrün durchsichtig, die Farbe der Rückseite war in Wasser goldig glänzend und nach dem Trocknen gelblich weiss. Der erste Spiegel war dabei ganz unversehrt geblieben, von den beiden anderen waren Stücke abgeplatzt. Vorher und nachher bestimmte ich den Widerstand der Spiegel.

Tabelle 11.

Einwirkung von Salzsäure.

Zeit	a	b	c	Bemerkungen
27. Nov. 92. V.	1400	458	32,3	Vorher.
¾ Stunde später	4,81	7,15	2,00	Nachher.
30. Nov. 92	5,06	7,30	2,55	
2. Dez. „	5,16	7,57	2,58	
7. „ „	5,79	8,43	2,63	
11. „ „	5,79	8,60	2,69	

Man kann die Salzsäure noch weit verdünnter nehmen, um dieselbe Wirkung zu erzielen. Ganz ebenso wirkt verdünnte Salpetersäure. 3 Spiegel tauchte ich 30 resp. 60 Sekunden

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

lang in 5 procentige Schwefelsäure, spülte sie mit destilliertem Wasser ab, trocknete sie und bestimmte vorher und nachher ihren Leitungswiderstand.

Tabelle 12.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Zeit	a	b	c	Bemerkungen
4. Dez. 92; 10 h V.	379	87,1	10000	Vorher.
11 h V.	15,7	7,93	11,8	Nachher.
7. „ „	16,7	8,51	11,8	
10. „ „	18,2	8,61	12,0	

Die organischen Säuren wirken bei weitem nicht so energisch auf das Spiegelsilber. In Essigsäure muss der Spiegel schon ziemlich lange liegen, wenn die Wirkung eine vollständige sein soll. Ein Spiegel, der anfangs einen Widerstand von 726 Ohm gehabt hatte, zeigte, nachdem er 18 Stunden in mässig konzentrierter Weinsäure gelegen hatte, nur einen solchen von 9,08 Ohm. Immerhin ist die Wirkung der organischen Säuren eine recht langsame.

Der Contakt mit Säuren bewirkt also ebenfalls eine weitgehende Umwandlung des Spiegelsilbers nach der Richtung des natürlichen Silbers. Es zeigt sich somit auch in diesem Punkte die vollständige Uebereinstimmung des von uns betrachteten Spiegelsilbers mit den sogenannten allotropen Silbermodifikationen. Jetzt ist auch leicht erklärlich, warum das Spiegelsilber beim Kontakt mit konzentrierten Säuren sich vom Glase loslöst und in Fetzen zerfällt. In dem ursprünglichen Spiegelsilber haben wir es mit einer allotropen Modifikation zu thun, die ein anderes spec. Gewicht wie gewöhnliches Silber hat. Durch den Contakt mit Säuren findet eine plötzliche Umwandlung in eine Modifikation mit einem anderen spec. Gewicht statt. Durch die hierdurch hervorgerufenen Spannungen muss das Silber Risse und Falten bekommen und sich in unregelmässigen Fetzen vom Glase ablösen. Die chemische Einwirkung mancher Säuren kommt hierbei erst in zweiter Linie in Betracht. Geht die Umwandlung langsam und allmählich vor sich, so findet zwar auch eine Kontraktion statt, aber es tritt kein Zerreissen des

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Spiegels ein. Es bilden sich dann häufig, wie schon oben erwähnt, eine Unzahl kleiner, rundlicher Löcher in der Belegung.

Nun wird aber das allotrope Silber nicht bloss durch Säuren, sondern auch namentlich durch die Chloride weitgehend verändert. Ebenso verhält sich das allotrope Spiegelsilber. 3 Böttgersche Spiegel wurden 30 Sekunden lang in eine 5 procentige Kochsalzlösung getaucht und ihr Widerstand änderte sich folgendermassen.

Tabelle 13.

Zeit	a	b	c	Bemerkungen
3. Dez. 92; 4^h N.	126	400	50,1	Vorher.
5^h N.	8,58	25,3	10,5	Nachher.
4. Dez. 92	8,67	26,0	10,9	
7. „ „	8,79	27,6	11,4	
11. „ „	8,95	28,8	12,1	

Aus Spiegel c waren durch die Behandlung Stücke ausgeplatzt, daher hat sein Widerstand scheinbar weniger abgenommen. Die Kochsalzlösung hätte noch weit verdünnter sein können. In konzentrierterem Zustande und bei längerer Einwirkung bewirkt sie ebenfalls einen Zerfall des Spiegels. Entsprechend verhalten sich Bromide und Jodide. Als ganz besonders wirksam erwiesen sich vor allem die Cyanide. Sowohl die allotropen Silberpräparate Oberbecks wie auch allotrope Spiegel (nach Böttgers Methode hergestellt) wurden momentan umgewandelt. Ein Spiegel, der vorher einen Widerstand von 423 Ohm hatte, wurde einen Moment in einprocentige Cyankaliumlösung getaucht und besass darauf nur einen Widerstand von 15,2 Ohm. Ein anderer hatte vorher 259 Ohm und nach dem momentanen Eintauchen in eine 0,5procentige Cyankaliumlösung nur 7,33. Das Reflexionsvermögen wurde durch das momentane Eintauchen bedeutend gesteigert. Die Spiegel waren silberweiss spiegelnd geworden. Die Rückseite zeigte anfänglich schöne Farben dünner Blättchen, bei längerer Einwirkung aber einen gelblich weissen Metallglanz. Bei dünnen Spiegeln, stärkerer Concentration

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

der Cyankaliumlösung und längerer Einwirkung beobachtete ich oft einen Zerfall des Spiegels, wobei sich zunächst eine Anzahl von Rissen in schön geschwungenen Formen bildet, worauf dann allmählig ein Ablösen des Silbers in Fetzen erfolgt. An diesen dünnen Silberspiegeln sowohl wie an den allotropen Silberpräparaten kann man sehr schön die chemische Einwirkung des Cyankaliums auf Silber beobachten. Bei Silberspiegeln, die in concentrierte Cyankaliumlösung gelegt waren, war schon nach wenigen Stunden selbst in der Kälte alles Silber aufgelöst. Erwärmt man die Lösung, so wird das Silber schon in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, öfters sogar schon in 5 Minuten aufgelöst. Die Lösung erfolgt jedenfalls nach der Gleichung: $2\,KCN + Ag + H_2O = AgCN.KCN + KOH + H$. Es ist ja bekannt, dass Cyankalium die meisten Metalle angreift und oberflächlich auflöst; ich erinnere nur an Platin. Erwähnen will ich noch, dass die erwähnte Eigenschaft der Cyanide, Chloride, Bromide und Jodide, die allotropen Metallmodifikationen nach der Richtung der natürlichen Metalle zu verwandeln, jedenfalls in naher Beziehung dazu steht, dass die Bildung von Spiegelsilber durch ihre Anwesenheit verhindert wird, da die Ausscheidung desselben ja ursprünglich in allotroper Form erfolgt, was bei Anwesenheit der erwähnten Substanzen nicht möglich ist. Sind nur Spuren von ihnen anwesend, so scheidet sich zwar ein unvollkommener Spiegel ab, der dann aber schon mehr oder weniger verändert ist. Andererseits beruht die Verwendung der Cyanide und Chloride bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle vielleicht gerade auf dieser ihrer Eigenschaft, die Bildung allotroper Metallmodifikationen zu verhindern.

Was nun die anderen Chemikalien betrifft, so bewirken weitaus die meisten mehr oder weniger schnell eine Umwandlung des Spiegelsilbers z. B. Kaliumsulfat und Natriumthiosulfat. Ein Spiegel, der vorher einen Widerstand von 277 Ohm hatte, wurde 18 Stunden lang in 10prozentige Seignettesalzlösung gelegt und hatte darauf nur 5,53 Ohm. Auch der von mir benutzte Milchzucker bewirkte, wenn auch langsam, in 18 Stunden, eine Umwandlung des Silbers von 1538 auf 39,01 Ohm. Es lässt sich hierbei allerdings die Frage aufwerfen, ob diese Umwandlung durch die betreffenden

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Substanzen selbst oder durch Spuren von fremden Salzen, namentlich von Chloriden, verursacht wird.

Mehrere Spiegel legte ich 5 Minuten lang in verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Der Widerstand nahm auch bedeutend ab, gleichwohl zeigten die Spiegel nachher noch eine weitere freiwillige Abnahme; die Wirkung war also noch keine vollständige gewesen. Dasselbe war der Fall, als ich einen Spiegel längere Zeit in Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,050 legte. Als ich jedoch mehrere Spiegel stundenlang in starke Ammoniakflüssigkeit legte, war die Wirkung ebenfalls eine vollständige, desgleichen bei konzentrierter Natronlauge.

Tabelle 14.

Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit.

Zeit	a	b	Bemerkungen
5. Dez. 92; 8 h V.	21,1	471	Vorher.
11 h V.	1,88	11,61	Nachher.
6. Dez. 92	2,00	12.25	
7. „ „	2,05	13,05	
10. „ „	2,13	13,39	

Weitaus die meisten Agentien wirken also auf das Spiegelsilber ein, indem sie es in weitgehendster Weise verwandeln, selbst wenn sie nur spurenweise vorhanden sind, oder nur momentan wirken. Nur wenige Substanzen verhalten sich dem Spiegelsilber gegenüber neutral, z. B. Alkohol oder eine Lösung von Schellack in Alkohol oder absolut reines destilliertes Wasser. Bei der Aufbewahrung in Alkohol nimmt der Widerstand des Spiegels gerade so ab wie bei der Aufbewahrung in Luft.

Eine Bemerkung Vogels[1]) machte mich noch auf etwas anderes aufmerksam. Dieser erwähnt von dem durch Zink reducierten schwarzen schwammigen Silber, dass es unter Silberlösung aufbewahrt seine Farbe oft lange beibehält, dadurch sogar beständiger wird und nachher nur langsam durch Säuren verändert wird. Hierdurch veranlasst untersuchte ich auch das Verhalten der Spiegel bei der Aufbewahrung in reiner Silbernitratlösung im Dunkeln und fand, dass dadurch

1) H. Vogel, Pogg. Ann. **117**, p. 318: 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

die Abnahme des Widerstandes der Spiegel meist verhindert wird. Ja es wird sogar eine Vergrösserung des Widerstandes bewirkt. Dies kommt wohl daher, dass kleine Teilchen des Spiegels vom Glase losgelöst werden und in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Der Spiegel wird dabei meist mit einem grünen Farbenton durchsichtig. Diese teilweise Lösung des Spiegelsilbers in Silbernitratlösung ist auch ein Beweis für die kolloïdale Natur des Silbers. Auch die von Oberbeck näher untersuchten Silberpräparate erfahren durch Silbernitratlösung keine Abnahme des Widerstandes, verhalten sich also ganz analog.

Dass auch Druck auf das Spiegelsilber einwirkt, geht schon daraus hervor, dass an den Druckstellen, wo die Spiegel mit Stanniol umwickelt waren und die Kontaktklötze aufgesetzt wurden, das Silber bald heller und mit einem anderen Farbenton durchscheinend wurde. Es wird nun oft empfohlen, das Silber mit einem weichen Lederlappen oder mit dem Ballen der Hand vorsichtig zu polieren, wenn die Rückseite als Spiegel benutzt werden soll. Die Widerstandsänderung hierbei habe ich untersucht, indem ich mehrere kalt hergestellte Böttgersche Spiegel, bei denen das Silber sich nach unten abgesetzt hatte, mit dem Handballen polierte.

Tabelle 15.

Einwirkung des Polierens.

Zeit	Widerstände				Bemerk.
	a	b	c	d	
20. Jan. 93; 4 h N.	72,6	37,7	840	26,9	Vorher.
4 h 15' N.	39,7	27,2	424	14,5	Nachher.
21. Jan. 93	37,3	25,1	356	12,0	
22. „ „	36,0	20,5	300	10,6	
30. „ „	28,4	16,9	196	10,3	
20. Feb. „	21,5	7,50	118	8,81	

Es erfolgt also auch durch mässiges Polieren eine Widerstandsabnahme, obwohl dabei doch ein Teil der Substanz fortgewischt wird. Freilich ist die Einwirkung keine vollständige, da späterhin noch eine bedeutende Abnahme erfolgt. Immerhin ist ersichtlich, dass Druck die ursqrüngliche Natur des Spiegelsilbers bedeutend verändert. Wenn daher

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Vogel[1]) an Spiegeln durch Drücken mit einem Finger künstlich Risse erzeugte und dann an den Rändern dieser Risse Spuren einer krystallinischen Struktur unterm Mikroskop beobachtet hat, so beweist dies über die ursprüngliche Natur und Struktur des Spiegelsilbers wenig, da ein Druck, der bis zur Erzeugung von Rissen geht, die Natur des Metalls natürlich bedeutend verändert[2]).

Aus allen diesen Versuchen kann man den Schluss ziehen, dass das Spiegelsilber ein äusserst empfindlicher Körper ist und hierin vollständig den näher untersuchten allotropen Silbermodifikationen gleicht. Die oben mitgeteilte Beobachtung der freiwilligen Widerstandsabnahme mancher Spiegelsorten mit der Zeit kann daher nur beobachtet werden, wenn man alles vermeidet, was die Natur des Spiegelsilbers modificiert. Alle Verfahren, wie die Abscheidung von Silber durch Aldehyd, bei denen eine Erwärmung der Versilberungsflüssigkeit notwendig ist, liefern daher bereits modificiertes Silber. Bei dem Verfahren von Martin erhielt ich Silber, das keine Widerstandsabnahme zeigte. Dabei wird aber auch eine durch Salpetersäure invertierte Rohrzuckerlösung benutzt; es kommen also Spuren von Salpetersäure in die Versilberungsflüssigkeit. Die Salpetersäure war ausserdem nicht absolut chlorfrei, wie die chemische Untersuchung ergab. Es ist also klar, dass das so erhaltene Silber schon bedeutend verändert sein musste. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der einen Liebigschen Methode. Wie oben gezeigt, veränderte der von mir benutzte Milchzucker ebenfalls in einiger Zeit bedeutend den Widerstand von ursprünglich allotropem Spiegelsilber. Also liess sich auch bei dieser Methode nicht erwarten, dass sich bei derselben Silber abscheidet, dessen Widerstand abnimmt. Dasselbe gilt von allen Methoden, bei denen die Zusammensetzung der Lösungen kompliciert ist, wobei leicht das eine oder andere Material nicht ganz rein ist. Man erhält dann Silber, das schon mehr oder weniger umgewandelt und dementsprechend mit verschiedenen Farben durchsichtig

---

1) H. Vogel: Pogg. Ann. **117**, p. 331: 1862.

2) Ueber die Einwirkung des Druckes auf die Metalle siehe auch Faraday: Phil. Trans. London **117**, p. 145: 1857.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

ist. Bei den Methoden von Böttger, Petitjean und der letzten von Liebig wird nun zwar Seignettesalz oder Weinsäure angewandt, die ja auch das Silber, wenn auch langsam, modificieren. Bei diesen wird aber, z. B. bei Böttger, durch Kochen mit Silbernitrat das Seignettesalz vorher chemisch umgewandelt, so dass also in Wirklichkeit nachher weinsaures Silber in Lösung ist, welches als Silbersalz ohne modificierende Einwirkung auf das sich bildende Silber ist.

Bei dem Spiegelsilber müssen wir zwei Modifikationen unterscheiden; die eine, in der das Silber ursprünglich abgeschieden wird, leitet die Elektricität nur schlecht; die andere, in die die erste durch die verschiedensten Einwirkungen übergeht, leitet erheblich besser und steht darin dem natürlichem Silber weit näher. Es kann nun wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die ungeheure Veränderlichkeit der ersten Modifikation darin ihren Grund hat, dass wir es mit einer ursprünglich allotropen und zwar kolloïdalen Silbermodifikation zu thun haben. Die Kolloïdsubstanzen charakterisiert Th. Graham ja in seiner bekannten Abhandlung[1]) folgendermassen: „Eine andere und wesentliche, charakteristische Eigenschaft dieser Kolloïdsubstanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase". „Flüssigen Kolloïdsubstanzen scheint auch stets eine pektöse (geronnene) Modifikation zuzukommen und sie gehen oft schon bei den schwächsten Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zweiten über, sie gelatinieren". „Und hier hält die Umwandlung noch nicht ein. Sie werden im Lauf der Zeit krystallinisch". „Der Kolloïdalzustand ist in der That ein *dy*namischer Zustand der Materie, während der krystallinische der statische ist". Unsere Modifikation 1 des Spiegelsilbers ändert nun stetig ihren Leitungswiderstand, was auf eine andauernde Veränderung der Moleküle schliessen lässt. Es findet hier jedenfalls ein allmählicher Zerfall der ursprünglich vorhandenen Complex-Moleküle statt. Das Spiegelsilber geht ferner durch die geringsten Einwirkungen in eine zweite Modifikation mit ganz anderen Eigenschaften über, welche der gelatinösen Modifikation der flüssigen Kolloïde zu ent-

1) Th. Graham: Liebigs Ann. **121**, 1—71; 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

sprechen scheint. Das Spiegelsilber ist zwar kein flüssiges Kolloïd, sondern fest, aber dennoch ist der plötzliche Übergang der ersten Modifikation in die zweite durch Spuren von Säuren, Salzen oder durch sonstige Einwirkung offenbar ein ganz analoger Vorgang, als wenn z. B. Aluminiumhydroxyd durch Spuren von Säuren, Salzen, Basen etc. momentan zum Gerinnen gebracht wird. Es ist auch nicht anzunehmen, dass die meist graugrün bis graublau durchsichtige Modifikation 2 völlig mit natürlichem Silber identisch ist, obwohl sie demselben in mancher Beziehung schon recht nahe steht. Wie sich die geronnenen Kolloïde aber mit der Zeit oder durch Druck allmählich in krystalline Körper verwandeln, so scheint auch unsere zweite Modifikation sich allmählich durch Druck etc. in krystallinisches Silber zu verwandeln Darauf deutet die Beobachtung Vogels, dass Risse an alten Spiegeln oder durch Druck künstlich erzeugte Risse unterm Mikroskop Ränder mit scheinbar krystalliner Struktur zeigten.

In neuerer Zeit ist von den Herren Barus und Schneider [1]) der Satz aufgestellt worden, dass „das feste, kolloïdale Silber isoliert". Diese Behauptung ist in ihrer Allgemeinheit keineswegs giltig. Sie gilt nur für die speciellen Fälle, in denen das Silber in wenig kohärenter Form auftritt. Bei einer ganzen Reihe von Methoden zur Herstellung von Silberspiegeln durch chemische Reduktion erhält man Silber, das in seinen Eigenschaften völlig dem festen, kolloïdalen Silber gleicht und sicher kein normales Silber ist, aber durchaus kein Isolator ist, wenngleich es auch lange nicht so gut leitet wie natürliches Silber. Der genannte Satz der beiden Herren ist also nicht allgemein giltig.

Dieselben Herren [2]) verwerfen es auch, Complex-Moleküle zur Erklärung des kolloïdalen Zustandes des Silbers heranzuziehen und glauben, dass überall ein normales Molekül anzunehmen ist. Ich begreife nun nicht, wie man alle Verschiedenheiten zwischen dem natürlichen und kolloïdalen

---

1) Z. f. phys. Chemie. **8**. p. 278—289. 1891. — Wied. Ann. **48**, p. 332. 1893.

2) Barus u. Schneider, Wied. Ann. **48**, p. 327. 1893.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Silber in seinen verschiedenen Zuständen einfach auf physikalischem Wege erklären zu können glaubt. Beim Kontakt mit Säuren z. B. findet sicher keine Verbesserung der Cohärenz statt; gleichwohl nimmt der Leitungswiderstand ab.

Die elektromotorischen Kräfte, welche durch festes, kolloidales Silber mit natürlichem Silber in Flüssigkeiten erzeugt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Natur des kolloïdalen Silbers habe ich festzustellen versucht, ob durch gewöhnliches Silber und kolloïdales Silber als Elektroden in einer Flüssigkeit eine elektromotorische Kraft erzeugt wird oder nicht. Ich benutzte die Compensationsmethode, bei der zum Compensieren zwei Daniellsche Elemente genommen wurden, deren elektromotorische Kraft vor und nach jedem Versuche mit der eines von der physikalisch technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geaichten Normalelementes von Clark verglichen wurde. Als Silberelektrode benutzte ich ein Stück chemisch reinen Silberblechs, welches mir vom hiesigen Institut zur Verfügnng gestellt wurde. Die Reinigung dieser Elektrode wurde zunächst mit feinem Schmirgelpapier vorgenommen. Hierauf wurde die Elektrode mit destilliertem Wasser abgespült und mit Filtrierpapier getrocknet. Die letzte Reinigung geschah dann durch Putzen mit einer reinen Glasbürste, die mir hierbei gute Dienste leistete. Zunächst untersuchte ich das Spiegelsilber auf seine elektromotorische Kraft mit gewöhnlichem Silber. Dabei ist es nun wesentlich, das Spiegelsilber in möglichst reiner Form zu erhalten. Während es bei der Untersuchung des Widerstandes gleichgiltig ist, ob man das Silber sich nach unten oder nach oben absetzen lässt, ist dies hier von einiger Bedeutung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Redüktion Spuren von organischer Substanz mitabscheiden und nach unten auf die Rückseite des Spiegels niederschlagen. Dies würde die elektromotorische Kraft beeinflussen. Ich habe daher bei

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

allen Bestimmungen stets Spiegel genommen, bei denen das Silber sich nach oben abgeschieden hatte. Nach Beendigung der Reduktion wurden die Spiegel mit destilliertem Wasser sorgfältig abgespült und zum Trocknen hingestellt. Als Flüssigkeit benutzte ich zunächst Schwefelsäure. Es fand sich nun bei Spiegeln, die nach dem Böttgerschen Rezepte in der Kälte hergestellt waren, dass in dem Elemente {Spiegelsilber | H_2SO_4 | Silber} das Spiegelsilber positiver, das Silber negativer Pol war, entsprechend wie man beim Daniellschen Elemente das Kupfer als positiven, das Zink als negativen Pol bezeichnet. Da nun die Schwefelsäure das Spiegelsilber, wie wir oben gesehen haben, stark verändert, so kann die auftretende elektromotorische Kraft nicht konstant sein, sondern muss ziemlich schnell abnehmen. In 0,042 procentiger Schwefelsäure erhielt ich die in den betreffenden Columnen der folgenden Tabelle mitgeteilten Werte für die elektromotorische Kraft der Spiegel a, b, c, d, e mit gewöhnlichem Silber in Volt gemessen.

Tabelle 16.

Zeit	a	b	c	d	e
Anfangs	0,1083	0,1014	0,0954	0,0930	0,1025
Nach 1 Minute.	0,1038	0,0970	0,0956	0,0918	0,1039
„ 2 Minuten.	0,0965	0,0931	0,0943	0,0879	0,1046
„ 3 „	0,0889	0,0878	0,0930	0,0836	0,1032
„ 4 „	0,0818	0,0818	0,0836	0,0747	0,0998
„ 5 „	0,0748	0,0734	0,0747	0,0640	0,0920

Wie man sieht, nimmt die elektromotorische Kraft mit der Zeit ab. Es ist dies auch nicht anders zu erwarten. Wenn die Säure noch so verdünnt ist, so bewirkt sie doch eine allmähliche Umwandlung der Natur des Spiegelsilbers, was schon daran zu erkennen ist, dass die Durchsichtigkeit und die Färbung der belegten Seite des Spiegels eine andere wird. Spiegel, die schon vorher durch irgend ein Mittel z. B. Eintauchen in mässig konzentrierte Schwefelsäure vollständig verändert waren, gaben bei der Bestimmung Werte, die von Null nur wenig verschieden waren. Fragt man

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

nach der Ursache der hier beobachteten elektromotorischen Kraft, so muss dieselbe offenbar in der Verschiedenheit der beiden Elektroden gesucht werden. Die Natur der beiden Silbersorten ist verschieden. Das natürliche Silber wird durch die äusserst verdünnte Säure vermutlich fast gar nicht angegriffen, das allotrope Spiegelsilber wird aber durch die Einwirkung der Säure nach der Richtung des natürlichen Silbers hin umgewandelt, was wir schon oben aus der Zunahme der Leitungsfähigkeit erkannt haben. Dieser Vorgang an der einen Elektrode trägt zu der Entstehung einer elektromotorischen Kraft bei, deren Grösse ungefähr + 0,1 Volt beträgt, vorausgesetzt, dass der benutzte Spiegel mit Silber in der von uns oben mit Modifikation 1 bezeichneten Form belegt und noch unverändert ist. Bei vollständig behandeltem Silber, das also der Modifikation 2 entspricht, erhält man nur äusserst geringe Werte, meist sogar mit entgegengesetztem Vorzeichen d. h. der Spiegel ist negativer und das natürliche Silber ist positiver Pol. Indess ist diese elektromotorische Kraft zu klein, als dass ihr Betrag genauer festgestellt werden könnte. Ist bei der Herstellung der Spiegel nicht sorgfältig genug verfahren worden, so kommt es leicht vor, dass der Spiegel schon teilweise behandelt ist. Das Silber steht dann zwischen Modifikation 1 und 2. Die Rückseite sieht alsdann z. T. anders aus als wie gewöhnlich, sie zeigt rötliche Färbung. Die dann erhaltenen Werte sind natürlich kleiner als 0,1 Volt. Lässt man das Silber sich nach unten absetzen, so erhält man meist Werte, die etwas grösser sind als die oben mitgeteilten.

Wenn man Silberspiegel nach der Methode von Petitjean herstellt, so tritt bei diesen, wie oben durch Widerstandsmessungen festgestellt wurde, das Silber ebenfalls in der Modifikation 1 auf. Ich benutzte Spiegel, bei denen das Silber sich auch nach oben abgesetzt hatte, und erhielt folgende Werte für die elektromotorischen Kräfte in Volt gemessen, wenn a, b, c die Nummern der einzelnen Spiegel in der folgenden Tabelle bedeuten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 17.

Zeit	Elektrom. Kräfte		
	a	b	c
Anfangs	0,1040	0,0988	0,1033
Nach 1 Minute.	0,0968	0,0988	0,0968
„ 2 Minuten.	0,0914	0,0984	0,0915
„ 3 „	0,0882	0,0981	0,0834
„ 4 „	0,0813	0,0954	0,0768
„ 5 „	0,0605	0,0897	0,0734

Auch hier ist die elektromotorische Kraft positiv, d. h. der Spiegel ist positiver Pol. Die gefundenen Werte sind ungefähr ebenso gross als bei Spiegeln der Böttgerschen Methode. Lässt man aber das Silber sich nach unten absetzen, so ist die Rückseite meist ganz matt von einem feinen daran haftenden körnigen Pulver, und man erhält dann weit grössere Werte u. zw. bis zu + 0,15 Volt. Spiegel, welche ich in der Weise hergestellt hatte, dass ich eine 1procentige ammoniakalische Silbernitratlösung durch eine Reduktionsflüssigkeit reduciert hatte, die durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit Weinsäure erhalten war, also entsprechend der letzten Liebigschen Methode, jedoch ohne den Zusatz von weinsaurem Kupfer, lieferten, wenn das Silber sich nach oben abgesetzt hatte und die Spiegel in der Kälte, d. h. ohne Erwärmen, hergestellt und getrocknet waren, folgende Werte für die elektromotorischen Kräfte in 0,042 procentiger Schwefelsäure.

Tabelle 18.

Zeit	Elektrom. Kräfte		Bemerkungen
	a	b	
Nach 1 Min.	0,1108	0,0944	Die Spiegel waren positiver Pol.
„ 2 „	0,1089	0,0951	
„ 3 „	0,1033	0,0934	
„ 4 „	0,0973	0,0920	
„ 5 „	0,0855	0,0899	
„ 10 „	0,0635	0,0617	

Wendet man statt ganz verdünnter Schwefelsäure verdünnte Lösungen anderer Säuren oder Salze an, so erhält man fast stets ganz analoge Werte. Dies ist auch natürlich,

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

da ja die meisten Substanzen die Natur des Spiegelsilbers in derselben Weise modificieren und dementsprechend die Leitungsfähigkeit verbessern. So lieferten z. B. kalt hergestellte Böttgersche Spiegel in 0,05procentiger Kaliumsulfatlösung mit gewöhnlichem Silber folgende Werte:

Tabelle 19.

Zeit	Elektrom. Kräfte		Bemerkungen.
	a	b	
Nach 1 Minute.	0,0852	0,0783	Das Spiegelsilber ist positiver Pol.
„ 2 Minuten.	0,0893	0,0842	
„ 3 „	0,0910	0,0892	
„ 4 „	0,0927	0,0901	
„ 5 „	0,0934	0,0892	
„ 10 „	0,0893	0,0824	

Wir haben aber oben gesehen, dass es einige wenige Substanzen giebt, die sich dem allotropen Silber gegenüber neutral verhalten. Silbersalzlösungen bewirken meist sogar eine Zunahme des Widerstandes. Ist dies richtig, so ist zu erwarten, dass in einer solchen Lösung keine elektromotorische Kraft in demselben Sinne wie vorher auftritt, da die Abnahme des Widerstandes, welche den oben besprochenen elecktromotorischen Kräften stets nebenher ging, hier wegfällt. Die beobachtete Zunahme des Widerstandes in Silbersalzlösung verlangt im Gegenteil das Auftreten einer entgegengesetzten elektromotorischen Kraft wie vorher. Die Beobachtung ergab nun, dass in reiner Silbernitratlösung in der That das Spiegelsilber von der Modifikation 1 negativer Pol und das natürliche Silber positiver Pol war. Die dabei beobachteten Werte für die elektromotorischen Kräfte waren freilich keine grossen. Es fand sich anfänglich eine solche von ungefähr — 0,007 bis — 0,01 Volt, wobei das negative Vorzeichen ausdrücken soll, dass die hier auftretende elektromotorische Kraft der oben mitgeteilten entgegengesetzt ist. Auch hier findet bald eine Abnahme nach 0 zu statt.

Wie sich das feste, kolloïdale Silber in seiner ursprünglichen Modifikation durch seine verhältnissmässig geringe Leitungsfähigkeit als verschieden von dem gewöhnlichen Silber dokumentiert, so zeigt sich dies auch bei der Unter-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

suchung der elektromotorischen Kräfte. Ich glaube nun nicht, dass ein Körper, der bei den verschiedensten Untersuchungen Abweichungen von dem gewöhnlichen Silber zeigt, genau dasselbe Molekül wie normales Silber besitzt, wie die Herren Barus und Schneider glauben. Man muss notwendigerweise für das kolloïdale Silber ein anderes, und zwar complicierteres, also allotropes Molekül annehmen, wodurch alle Abweichungen leicht erklärlich und verständlich werden.

Schliesslich habe ich dann noch eine grosse Anzahl der von Oberbeck [1]) hergestellten und auf ihren elektrischen Leitungswiderstand untersuchten Silberpräparate auch auf ihre elektromotorische Kraft mit natürlichem Silber untersucht. Wie ich gefunden habe, dass sich das allotrope Spiegelsilber hinsichtlich der Änderung seines Leitungswiderstandes genau wie die von Oberbeck untersuchten Silberformen verhält, ebenso liess sich konstatieren, dass auch hinsichtlich der elektromotorischen Kräfte vollständige Parallelität zwischen dem Spiegelsilber und den allotropen Silberpräparaten stattfindet. Nichtbehandeltes, allotropes Silber war in Silbernitratlösung ebenfalls negativer Pol gegen normales Silber, lieferte also auch negative elektromotorische Kräfte, u. zw. etwa —0,01 bis —0,02 Volt. Silberpräparate, die durch Behandeln mit Cl, Br, J etc. gutleitend geworden waren, gaben nur sehr geringe elektromotorische Kräfte in verdünnter Schwefelsäure, erwiesen sich also als dem natürlichen Silber ziemlich nahestehend. Die meisten nicht behandelten allotropen Silberpräparate, soweit sie leitend waren, waren in verdünnter Schwefelsäure und vielen anderen Flüssigkeiten positiver Pol gegen das natürliche Silber und ergaben also positive elektromotorische Kräfte analog wie die allotropen Spiegelsilbermodifikationen, was erklärlich ist, da in beiden Fällen der Leitungswiderstand der allotropen Silberformen durch die Einwirkung der Säure oder der Salzlösung vermindert wird. So ergab die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von „goldfarbigem Silber“ [1]) mit natürlichem Silber in 0,042 procentiger Schwefelsäure Werte, die in der folgenden Tabelle enthalten sind.

---

1) A. Oberbeck. Wied Ann. **46.** p. 265 und **47.** p. 353 1892.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 20.

Zeit	Elektrom. Kräfte				Bemerkungen.
	a	b	c	d	
Anfangs	0,0938	0,0798	0,0798	0,0951	Das allotrope Silber ist positiver Pol.
Nach 1 Minute	0,0833	0,0819	0,0786	0,0958	
Nach 2 Minuten	0,0742	0,0826	0,0693	0,0958	
„ 3 „	0,0672	0,0826	0,0629	0,0958	
„ 4 „	0,0622	0,0826	0,0622	0,0951	
„ 5 „	0,0593	0,0819	0,0594	0,0951	

Die Werte sind, wie die Tabelle zeigt, etwas kleiner als + 0,1 Volt.

Kupferfarbiges Silber[1]), welches durch Reduktion von Silbernitrat mit Ferrosulfat und Seignettesalz erhalten ist, ergab in 0,042 procentiger Schwefelsäure zusammen mit natürlichem Silber die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle 21.

Zeit	Elektrom. Kräfte				Bemerkungen.
	a	b	c	d	
Anfangs	0,1109	0,1143	0,1102	0,1013	Das allotrope Silber ist positiver Pol.
Nach 1 Minute	0,1007	0,1126	0,1102	0,1007	
„ 2 Minuten	0,0938	0,1041	0,1116	0,0972	
„ 3 „	0,0876	0,0979	0,1128	0,0951	
„ 4 „	0,0823	0,0903	0,1116	0,0931	
„ 5 „	0,0777	0,0833	0,1102	0,0876	
„ 10 „	0,0604	—	0,0938	—	
„ 20 „	0,0422	—	—	—	
„ 30 „	0,0282	—	—	—	

Silber, welches einen gelblichen Metallglanz zeigte und durch Reduktion mittelst Natriumcitrat und Ferrosulfat in kolloïdaler Lösung erhalten und daraus mit Magnesiumsulfat ausgefällt war[1]), gab unter denselben Bedingungen Werte, die in der folgenden Tabelle enthalten sind.

---

1) A. Oberbeck. Wied. Ann. **47** p. 354 und 356. 1892.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 22.

Zeit	Elektrom. Kräfte				Bemerkungen.
	a	b	c	d	
Anfangs	0,1041	0,1278	0,1041	0,0979	Das allotrope Silber ist positiver Pol.
Nach 1 Minute	0,1109	0,1318	0,1082	0,1030	
„ 2 Minuten	0,1143	0,1291	0.1089	0,1041	
„ 3 „	0,1126	0,1252	0,1068	0,1041	
„ 4 „	0,1109	0,1204	0,1034	0,1059	
„ 5 „	0,1041	0,1161	0,1007	0,1020	
„ 10 „	0,0959	0,0938	—	0,1007	

Die folgende Tabelle giebt die Werte für die elektromotorischen Kräfte an für Silberpräparate, von denen a und b Silber, das durch Reduktion mit Ferrosulfat und Kaliumoxalat gewonnen war, und c und d solches, das durch Reduktion mit Tannin und Soda hergestellt war, enthielten.

Tabelle 23.

Zeit	Elektrom. Kräfte				Bemerkungen.
	a	b	c	d	
Anfangs	—	0,1082	0,1007	0,0903	Das allotrope Silber ist positiver Pol.
Nach 1 Min.	0,0972	0,1034	0,0903	0,0777	
„ 2 „	0,0918	0,0972	0,0819	0,0767	
„ 3 „	0,0868	0,0918	0,0749	0,0650	
„ 4 „	0,0819	0,0882	0,0670	0,0615	
„ 5 „	0,0784	0,0847	0,0665	0,0586	

Wie man sieht, lieferte das durch Natriumcitrat reducierte Silber durchschnittlich die grössten Werte. Im Folgenden teile ich noch die Werte mit, die ich erhielt, wenn ich die elektromotorischen Kräfte der erwähnten Silberpräparate in 0,05 procentiger Kaliumsulfatlösung untersuchte. Das allotrope Silber war stets positiver Pol.

Tabelle 24.

Elektromot. Kräfte von „goldfarbigem Silber“ mit Silber in K_2SO_4-Lösung (0,05 %).

Zeit	Elektrom. Kräfte		Bem.
	a	b	
Anfangs	0,0868	0,0903	
Nach 1 Min.	0,0819	0,0861	

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Zeit	Elektrom. Kräfte		Bem.
	a	b	
Nach 2 Min.	0,0742	0,0826	
„ 3 „	0,0700	0,0797	
„ 4 „	0,0629	0,0774	
„ 5 „	0,0586	0,0742	

Tabelle 25.

Elektrom. Kräfte von „kupferfarbigem Silber" mit natürlichem Silber in K_2SO_4-Lösung (0,05 %).

Zeit	Elektrom. Kräfte			Bem.
	a	b	c	
Anfangs	0,1143	0,1143	0,1007	
Nach 1 Min.	0,1109	0,1068	0,0903	
„ 2 „	0,0979	0,1007	0,0819	
„ 3 „	0,0868	0,0938	0,0742	
„ 4 „	0,0833	0,0875	0,0670	
„ 5 „	0,0798	0,0833	0,0665	

Tabelle 26.

Elektrom. Kräfte von Silber, dass durch Ferrosulfat und Natriumcitrat reducirt und mit Magnesiumsulfat aus der kolloïdalen Lösung niedergeschlagen ist, mit natürlichem Silber in K_2SO_4-Lösung (0,05 %).

Zeit	Elektrom. Kräfte				Bem.
	a	b	c	d	
Anfangs	0,1143	0,1158	0,1211	0,1068	
Nach 1 Min.	0,1060	0,1007	0,1109	0,0944	
„ 2 „	0,0945	0,0875	0,1041	0,0875	
„ 3 „	0,0875	0,0798	0,0938	0,0833	
„ 4 „	0,0833	0,0742	0,0875	0,0798	
„ 5 „	0,0798	0,0700	0,0833	0,0774	

In der folgenden Tabelle ist das Silberpräparat a durch Reduktion mit Ferrosulfat und Kaliumoxalat, das Präparat b durch Reduktion mit Tannin und Soda enthalten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Tabelle 27.

Zeit	Elektrom. Kräfte		Bem.
	a	b	
Anfangs	0,1278	0,0972	
Nach 1 Min.	0,1143	0,0938	
„ 2 „	0,1020	0,0903	
„ 3 „	0,0938	0,0899	
„ 4 „	0,0868	0,0875	
„ 5 „	0,0803	0,0868	

Hieraus ist ersichtlich, dass sich die allotropen Silberpräparate hinsichtlich ihrer elektromotorischen Kraft mit natürlichem Silber ganz analog verhalten wie gewisse Sorten von Silberspiegeln. Bemerkenswert ist weiter, dass die Grössen der elektromotorischen Kräfte bei den nach den verschiedensten Methoden hergestellten Silberniederschlägen nicht sehr von einander abweichen. Ist jedoch das betreffende Silberpräparat durch irgend ein Mittel z. B. Contakt mit Säuren oder Chloriden umgewandelt worden, so erhält man sehr viel kleinere Werte.

Das schwammige Silber.

Zum Schluss möchte ich noch kurz hinweisen auf die verschiedenen Formen, in denen das Silber durch den elektrischen Strom oder durch verschiedene Metalle aus seinen Lösungen ausgefällt wird[1]). Bekannt ist ja, dass die Stromstärke auf die Modifikation des Silbers, die zur Abscheidung kommt, von Einfluss ist. Von weiterem Einfluss ist die Natur der Flüssigkeit. Bekannt ist weiter, dass namentlich bei der Fällung des Silbers durch Metalle das Silber in baumartig verästelten, schwarzen, schwammigen Formen auftritt. Das durch Kupfer gefällte Silber hat dabei einen mehr grauen Farbenton. Bei der Reduktion von Silbernitrat durch Zink bildet sich zuerst ein sammetschwarzer Niederschlag, der sich in Form eines Bartes an das Metall legt und blumenkohlartig weiter wächst. Dem schwarzen Niederschlag folgt

1) Siehe darüber: Poggendorff, Pogg. Ann. **75**, p. 337 und H. Vogel, Pogg. Ann. **117**, p. 317—325.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

bald ein sich daran hängender grauer, und endlich erscheinen silberweisse Dendriten. Dieser baumartig verästelte Zustand wird allgemein durch Annahme einer krystallinen Struktur erklärt, bei der ein Wachstum nach gewissen Richtungen bevorzugt ist. Gleichwohl ist dabei immer noch manches unaufgeklärt. Namentlich fällt die sammetschwarze Farbe des zuerst abgeschiedenen Silbers auf. Pristley[1]) hielt die schwarze Masse für Silberhydrür. Poggendorff und Vogel haben nun gefunden, dass die schwarze Farbe nicht beständig ist, sondern leicht in grau übergeht. So schreibt Vogel[2]): „Die so erhaltenen schwarzen und grauen Niederschläge bilden in nassem Zustande schwammige, gewaschen und getrocknet pulvrige, matte Substanzen. Die Farbe der schwarzen Massen variiert vom tiefsten Samtschwarz bis Schwarzgrau; die grauen Massen zeigen nur geringe Unterschiede in der Nüance. Die schwarzen Niederschläge ändern ihre Farbe sehr bald in grau um: 1) freiwillig. Dieses Grauwerden findet nicht immer durch die ganze Masse statt, manche Teile der schwarzen Flocken werden plötzlich grau, andere bleiben schwarz. Dasselbe geschieht beim Erschüttern des Niederschlages. Sehr schnell und vollständig erfolgt das Grauwerden beim Auswaschen auf dem Filter. 2) Durch verdünnte Säuren. Bei Anwendung von Mineralsäuren erfolgt dieses Grauwerden sehr schnell, langsamer wirkt Essigsäure. Bei diesem Übergange von schwarz in grau ist weder eine Gasentwickelung noch eine Änderung der Form zu bemerken. Durch Drücken mit einem Glasstabe werden alle diese Niederschläge glänzend silberweiss. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure und ergeben sich als reines Silber.“

Poggendorf fand, dass die schwarze Masse ohne alle Gasentwickelung sich leicht mit Quecksilber amalgamiert; also kann sie kein Silberhydrür sein, sondern ist reines Silber. Die Ursache der schwarzen Farbe erblickte Poggendorff in der blossen feinen Zerteilung und Auflockerung der Masse. Schon Vogel bemerkt hierzu, dass dies nur zum Teil richtig sein kann, da der feine Niederschlag durch Contakt mit

1) Gilberts Ann. **12**, p. 471.

2) H. Vogel, Pogg. Ann. **117**, p. 318: 1862.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

Säuren sogleich grau wird, ohne nur im geringsten seine feine Zerteilung zu ändern, wie man unterm Mikroskop sehr leicht bemerken kann. Die Ursache der schwarzen Farbe liegt demnach nicht in der feinen Zerteilung allein. Dieser sogenannte „fein verteilte Zustand" wird in den Lehrbüchern der Chemie oft zur Erklärung der mannigfachsten Erscheinungen herangezogen. Die schwarze Farbe der schwammigen Metallmodifikationen, z. B. des Platinschwarzes etc. wird natürlich auf den „äusserst fein verteilten Zustand" geschoben. A. Pinner schreibt in seiner Anorganischen Chemie[1]), dass bei der Zersetzung von Kalkschwefelleber durch Säuren sich Schwefel in höchst fein verteiltem Zustande ausscheidet und daher fast weiss aussieht. Ich glaube, dass die heutigen Tages vielfach beliebte Verweisung auf den „fein verteilten Zustand" in den meisten Fällen durchaus keine genügende Erklärung ist, was schon Vogel sehr richtig empfunden hat. Ich glaube, man muss annehmen, dass auch in dieser schwarzen, schwammigen Modifikation des Silbers sich letzteres in einem labilen Gleichgewichtszustande befindet und daher so leicht seine Farbe ändert. Eine genügende Untersuchung der scheinbar krystallinen, blumenähnlichen Gebilde der verschiedensten Körper würde vielleicht auch hierüber Licht verbreiten.

Vogel hält ferner das aus einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung durch Zink reducierte Silber für ein Gemisch von „regelmässig baumförmigen" und „körnig pulvrigem" Silber, also für ein Gemisch aus zwei verschiedenen Modifikationen. Reduciert man festes Chlorsilber, so erhält man Silber, dessen dunkle Farbe durch Säuren nicht zerstört wird. Dies ist reines „körnig pulvriges" Silber, wie Vogel sagt. Von letzterer Modifikation hat schon Berzelius gefunden, dass sie um so heller erscheint, je höher die Temperatur ist, bei der sie getrocknet wurde. Bekannt ist, dass das aus einer Lösung von KCN.AgCN durch einen galvanischen Strom oder durch Zink reducierte Silber seinem Äussern nach dem natürlichen Silber am nächsten kommt.

Eine genauere Untersuchung der hier erwähnten Silber-

1) A. Pinner. Rep. d. Anorg. Chemie. Aufl. 7. 1887. p. 250.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

modifikationen habe ich nicht unternommen, da mich dieselbe zu weit geführt hätte und die Untersuchung derselben auch manche Schwierigkeiten hat. Ich habe nur einmal versucht, das durch Reduktion von Silbernitrat durch Zink erhaltene schwarze, schwammige Silber auf Streifen von Kartonpapier aufzutragen und die elektrische Leitungsfähigkeit zu untersuchen. Da durch die Behandlung schon teilweise die schwarze Modifikation in die graue übergeht, so zeigten die getrockneten Präparate recht verschiedene Werte für die Leitungsfähigkeit. Viele, noch recht dunkle Blätter leiteten überhaupt nicht, ein Zeichen, dass das Silber meist zu einem Pulver eingetrocknet war. Die Blätter mit messbarem Widerstande zeigten dabei, dass die Feuchtigkeit der Luft von Einfluss auf den Widerstand ist. Ein Behauchen der Blätter veränderte den Widerstand, analog wie es Oberbeck bei seinen allotropen Silberpräparaten gefunden hat.

Bemerkenswert ist nun, dass durch das Eintauchen in Säure nicht nur eine Farbenänderung des Silbers von schwarz in grau, sondern auch eine bedeutende Herabminderung des Leitungswiderstandes bewirkt wird. So tauchte ich z. B. momentan mehrere Blätter in 5 procentige Salzsäure, legte sie dann in destilliertes Wasser und darauf in einen Exsiccator. Nach mehreren Tagen bestimmte ich den Leitungswiderstand wieder. Dabei ergab sich die in der folgenden Tabelle mitgeteilte Widerstandsänderung.

Tabelle 28.

Zeit	Widerstand			Bem.
	a	b	c	
Vorher	150	10000	20,06	
3 Tage später	10,37	116	3,15	

Späterhin nahm der Widerstand der so behandelten Blätter wieder etwas zu. Ganz ähnlich wirkten die anderen Mineralsäuren und auch Essigsäure. Eine ganze Reihe dunkler Präparate, die vorher nur Spuren von Leitungsfähigkeit zeigten, wurden nach der Behandlung mit Säuren gut leitend. Eine Abnahme durch Einwirkung von Salzlösungen habe ich nicht gefunden. Ich habe allerdings nur

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

die Einwirkung von Natriumchlorid geprüft. Überhaupt habe ich alle diese Erscheinungen nicht weiter verfolgt, da das Silber durch das Auswaschen und Aufpinseln, wie es scheint, schon ziemlich verändert wird. Eine Untersuchung der elektromotorischen Kräfte erschien mir auch nicht vorteilhaft, da es schwer ist, die Präparate, ohne sie allzu sehr zu modificieren, zinkfrei zu erhalten.

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Zum Schlusse sei noch einmal eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gegeben.

1. Die Annahme Lehmanns, dass eine dünne Natronsilikatschicht, die alle Gläser überzieht, vielleicht elektrolytisch an der Abscheidung des Spiegelsilbers beteiligt ist, ist wohl nicht zutreffend, da sich Spiegelsilber auch auf anderen indifferenten Substanzen wie Glimmer, Porzellan, Quarz, isl. Doppelspat, Platin, Silber etc. abscheidet.

2. Der Leitungswiderstand mehrerer Sorten von Silberspiegeln nimmt mit der Zeit in bedeutendem Masse ab. Bei Spiegeln, die durch Reduktion mit Milchzucker nach der Liebigschen Methode, oder die nach der Methode von Martin hergestellt waren, wurde keine Abnahme des Widerstandes konstatirt.

3. Durch Wärme, Licht, Chemikalien etc. kann das allotrope Spiegelsilber leicht in eine andere, gutleitende Silbermodifikation umgewandelt werden.

4. Das allotrope Spiegelsilber und andere allotrope Silberpräparate rufen mit gewöhnlichem Silber in verdünnten Säuren und den meisten Salzlösungen eine elektromotorische Kraft von anfänglich ungefähr 0,1 Volt hervor, wobei das allotrope Silber positiver Pol ist. In Silbernitrat ist die entstehende elektromotorische Kraft geringer, und das allotrope Silber ist negativer Pol. Bereits umgewandeltes Spiegelsilber giebt mit gewöhnlichem Silber nur unbedeutende Werte für die elektromotorischen Kräfte.

5. Alle Eigenschaften des Spiegelsilbers deuten darauf

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;

hin, dass es in seiner ursprünglichen Modifikation dem festen, kolloïdalen Silber durchaus gleicht.

6. Das schwarze, schwammige Silber, welches durch Reduktion von Silbernitratlösung mit Zink erhalten wird, geht durch Contakt mit Säuren in eine graue Modifikation über. Dieser Vorgang ist von einer Verbesserung der elektrischen Leitungsfähigkeit begleitet.

Greifswald, im Juni 1893.

Physikalisches Institut der Universität.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mittheilungen aus dem naturwissenschaftlichen Vereine von Neu-Vorpommern und Rügen

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: 25

Autor(en)/Author(s): Lüdtke Heinrich

Artikel/Article: Über die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen 1-53