

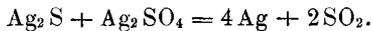
würden. Dies ist aber nicht der Fall. Beim Zusammenmischen einer wäßrigen Lösung von Natriumäthylthiosulfat und Cyankalium entsteht sofort eine milchigweiße Flüssigkeit, welche sich beim Stehen allmählich, rascher beim Erwärmen, gelb bis dunkelbraun färbt unter Abscheidung einer öligen, nach Thioalkylen riechenden Flüssigkeit. Die wäßrige Lösung enthält freies Ammoniak und Sulfit, aber keine Spur von Sulfat oder Rhodanat. In der öligen, widerwärtig riechenden Flüssigkeit ist Äthyl-disulfid und Rhodanäthyl vorhanden. Dabei machte ich die Beobachtung, daß die in den gebräuchlichen Lehrbüchern, wie Richter, Schmidt, Bernthsen und anderen angegebene Reaktion der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Alkyrhodanide nicht unter Rhodanat- und Alkohol-Bildung vor sich geht. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange. Außerdem werde ich demnächst über die Einwirkung von ätzenden Alkalien, von Arsenit, Cyanid und Sulfid auf die Ester der Thiosulfonsäuren berichten.

---

**538. O. Sackur: Die Reaktion zwischen Silbersulfid und Silbersulfat. Ein Verfahren zur Herstellung eines dunkel gefärbten Glases.**

(Eingegangen am 6. Oktober 1908.)

Erhitzt man ein Gemenge von Silbersulfid und Silbersulfat bis zu einer Temperatur von über 300°, so entstehen Schwefeldioxyd und metallisches Silber, nach der Gleichung



Geht man von äquivalenten Mengen Sulfid und Sulfat aus, so kann man diesen Reaktionsverlauf einfach durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen nachweisen.

Das System enthält 3 unabhängige Bestandteile und 4 Phasen, nämlich 3 feste und die Gasphase; mithin besitzt es nach der Phasenregel nur eine Freiheit, also bei konstanter Temperatur einen unveränderlichen Dissoziationsdruck von Schwefeldioxyd, dessen Bestimmung mir aus mehreren Gründen interessant zu sein schien. Einmal ist nämlich die obige Reaktion ein einfaches Beispiel für das zur technischen Darstellung vieler Metalle benutzte sogenannte Röst-Reaktionsverfahren, dessen Aufklärung bei Beginn meiner Versuche von physikalisch-chemischer Seite noch nicht in Angriff genommen war<sup>1)</sup>, und zweitens

---

<sup>1)</sup> Inzwischen sind die analogen Gleichgewichte des Bleis von R. Schenck und W. Rassbach untersucht worden. Diese Berichte 40, 2185, 2947 [1907].

schien sich hier ein Weg zu zeigen, auf dem man zu einer quantitativen Untersuchung der Dissoziations- und Gleichgewichtsverhältnisse in Schmelzflüssen gelangen könnte. Ein äquimolekulares Gemisch von Silbersulfid und -sulfat schmilzt nämlich, wie sich bald herausstellte, schon weit unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Komponenten bei etwa  $365^{\circ}$  zu einer zähflüssigen, dunkelrotbraun gefärbten Masse, die zweifellos eine Phase weniger und daher eine Freiheit mehr besitzen muß, als das Gemenge der festen Stoffe. Beim Zusatz von Chlorsilber, welches selbst an der Reaktion nicht teilnimmt, entsteht bei etwa  $400^{\circ}$  eine leicht flüssige, ebenfalls sehr dunkel gefärbte Schmelze. Es schien also Aussicht vorhanden, durch Variation der Konzentrationen und Messung der entsprechenden Dissoziationsdrucke die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes innerhalb der Schmelze zu prüfen.

Leider haben sich diese Hoffnungen nicht erfüllt; es gelang mir nicht, den Gleichgewichtsdruck zu bestimmen. Trotzdem ist vielleicht eine kurze Beschreibung meiner Versuchsanordnung und der Beobachtungen nicht ohne Interesse.

Bei den Vorversuchen hatte sich ergeben, daß der Gleichgewichtsdruck bei Temperaturen, an denen eine Entwicklung von Schwefeldioxyd merklich wird, weit größer als der Atmosphärendruck ist. Es mußte daher mit einem Manometer für hohe Drucke gearbeitet werden. Als solches wählte ich ein zwischen zwei Quecksilberfäden in einer Capillare eingeschlossenes Luftvolumen. Das Reaktionsgemisch selbst kam in eine kleine Kugel aus Jenaer Borosilicatglas, an die eine 30—40 cm lange Capillare aus demselben Glase angeschmolzen war. Nachdem das Rohr in der Wärme mit trockenem Schwefeldioxyd gefüllt war, wurden durch Abkühlen die Quecksilberfäden an die gewünschten Stellen im Abstand von 20—30 cm gebracht und das Rohr zugeschmolzen. Die Kugel kam in einen vertikalen Heräusschen Widerstandsofen; das herausragende Capillarrohr wurde von einem Mantelgefäß aus Glas umgeben, in dessen unteren Teil Anilin durch einen Gasrundbrenner zum Sieden erhitzt wurde. Auf diese Weise wurde das ganze Manometer auf der konstanten Temperatur des siedenden Anilindampfes gehalten und eine Kondensation des Schwefeldioxyds auch bei den höchsten erreichten Drucken von 100 Atm. verhütet. Der Abstand der Quecksilberfäden wurde mit einem Kathetometer abgelesen und die Temperatur im Innern des Ofens durch ein bis  $550^{\circ}$  gültiges, korrigiertes Quecksilberthermometer bestimmt.

Bei Beginn jedes Versuches stieg der Druck langsam, aber regelmäßig, falls die Temperatur im Ofen über  $300^{\circ}$  betrug, und erreichte nach mehreren Tagen einen konstanten Wert, der auch nach weiterem tagelangem Erhitzen sich nicht änderte. Wurde die Temperatur ge-

steigert, so stieg der Druck abermals sehr langsam bis zu einem für viele Tage konstanten Werte. Trotzdem können diese unveränderlichen Drucke nicht als wirkliche Gleichgewichtsdrucke angesehen werden. Denn bei Wiederholung der Versuche gelang es auch trotz Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen nicht, bei gleichen Temperaturen übereinstimmende Drucke zu erzielen. Vielmehr schwankten die erhaltenen Werte im Intervall von 300—400° ganz unregelmäßig zwischen 10 und 100 Atm. Das Konstantwerden des Druckes beruht also offenbar nur auf irgend einer Hemmung der Reaktion, die mit dem thermodynamisch definierten Gleichgewicht nur das gemein hat, daß sie bei Temperaturerhöhung aufgehoben wird. Dementsprechend tritt auch bei Verminderung der Temperatur keine Druckabnahme ein, wie man es von einem wirklichen Gleichgewichte annehmen müßte.

Worauf diese vollständige Hemmung der an und für sich schon sehr trägen Reaktion beruht, darüber lassen sich trotz meines außerordentlich umfangreichen Beobachtungsmaterials vorläufig nur Vermutungen äußern. Möglicherweise tritt eine rein mechanische Umhüllung des Reaktionsgemisches durch das ausgeschiedene metallische Silber ein, die bei Steigerung der Temperatur durch den innen wachsenden Druck zerrissen wird, bis sie sich nach einiger Zeit von neuem bildet.

Als sicheres Ergebnis meiner Versuche kann ich daher vorläufig nur angeben, daß der Dissoziationsdruck an Schwefeldioxyd der Reaktion zwischen Silbersulfid und -sulfat bei 300° größer als 10 Atm. ist.

Dieses Resultat steht mit dem Nernstschen Wärmetheorem im Einklang. Nach Nernst gilt für den Dissoziationsdruck  $p$  einer heterogenen Reaktion, die zur Bildung eines Gases führt, die Näherungsformel<sup>1)</sup>

$$\log p = \frac{Q}{2.3 RT} + 1.75 \log T + C.$$

$Q$  ist die Reaktionswärme pro Mol des entstehenden Gases,  $C$  seine »chemische Konstante«. Nach Thomsen ist für unsere Reaktion

$$Q = \frac{2.71 \cdot 100 - 3300 - 167 \cdot 300^2}{2} = -14\,200 \text{ cal.}, \text{ nach}$$

$$\text{Nernst } C \text{ für } \text{SO}_2 = 3.3.$$

1) Göttinger Nachrichten 1906, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 697.

2) Die Glieder des Zählers bedeuten die Bildungswärme von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Mithin ist für  $T = 600^{\circ}$  abs. =  $327^{\circ}$  C.  $\log p = 2.74$  oder  $p = \text{rd. } 550$  Atm. Die Temperatur, bei der  $p = 1$  Atm. wird, berechnet sich dagegen zu etwa  $400^{\circ}$  abs. =  $127^{\circ}$ .

Nimmt man die Erhitzung des Reaktionsgemisches in einem Rohr aus gewöhnlichem Thüringer Biegeglas vor, so färbt sich dieses schon unterhalb  $400^{\circ}$  nach einiger Zeit braun. Die Färbung wird bei längerer Berührung mit der Reaktionsmasse immer dunkler und nimmt einen rotbraunen Ton an. Sie erstreckt sich nicht homogen auf die ganze Glasmasse, sondern auf eine relativ dünne Oberflächenschicht, weil die Diffusion des färbenden Agens in das noch völlig feste Glas wohl nur außerordentlich langsam erfolgt. Ob die Färbung auf metallischem kolloidalem Silber oder der Bildung irgend einer Silberverbindung beruht, dürfte sich nur sehr schwer entscheiden lassen. Jedenfalls sind die Mengen des aufgenommenen Silbers recht beträchtlich. Bei der Analyse ergab ein allerdings ziemlich dunkel gefärbtes Glas einen Gehalt von einigen Prozent Ag.

Das nach diesem Verfahren gefärbte Glas absorbiert die blauen und grünblauen Strahlen des Spektrums nahezu vollständig, die grün-gelben etwas weniger. Da sich jeder Glasgegenstand von beliebiger Form durch Eintauchen in die Reaktionsmasse sehr bequem färben läßt, ohne daß das Glas irgendwie erweicht oder beschädigt wird, so dürften nach diesem Verfahren gefärbte Glasgefäße für photochemische Zwecke zur Absorption der aktinisch wirksamsten Strahlen Verwendung finden können.

Erhitzt man das braune Glas in der freien Bunsen-Flamme, so bekommt es schöne Anlauffarben, offenbar infolge der Bildung einer sehr dünnen metallischen Silberschicht an der Oberfläche. Beim Erhitzen in der Gebläseflamme, oberhalb des Silberschmelzpunktes, entsteht ein deutlicher silberweißer Überzug.

Das braune und rotbraune Glas besitzt schon bei Zimmertemperatur ein, wenn auch geringes, so doch deutliches Leitvermögen für den elektrischen Strom. Über seine Ursachen, sowie über das Leitvermögen anderer gefärbter Gläser sind weitere Untersuchungen im Gange.

Dem Kuratorium der Jagor-Stiftung spreche ich für die Gewährung einer Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.