$\frac{4}{5}$ der Kontraktion entsprechen dem vorhandenen Stickoxyd, $\frac{1}{5}$ dem zur Oxydation verwendeten Sauerstoff.

Unter Einhaltung derselben Versuchsanordnung kann das Verfahren auch zur Bestimmung von Sauerstoff dienen, nur muss in diesem Falle Stickoxyd im Überschuss vorhanden sein. Besonders hervorzuheben ist, dass man so den Stickoxydgehalt von Gasgemischen bestimmen kann, ohne deren qualitative Zusammensetzung ermitteln zu müssen.

Klinger¹⁾ macht noch besonders darauf aufmerksam, dass das Kalihydrat, ebenso wie das Gasgemisch und der Sauerstoff, ganz trocken sein muss, da andernfalls salpetrige Säure entsteht, die durch das überschüssige Stickstofftrioxyd unter Bildung von Stickoxyd zu Salpetersäure oxydiert wird.

Koehler und Marquoyrol²⁾ erscheint die Wahl des Kaliumhydroxyds als Absorptionsmittel für das bei der Oxydation des Stickoxyds entstehende Stickstofftrioxyd nicht sehr glücklich, da das zu untersuchende Gasgemisch kein Kohlendioxyd enthalten darf, beziehungsweise vorher davon befreit werden muss. Sie selbst benutzen als Absorptionsmittel in derartigen Fällen ein flüssiges sekundäres Amin (Monoäthylanilin) und befreien so das Gasgemisch von dem bei der Oxydation des Stickoxyds entstandenen Stickstofftrioxyd.

Klinger¹⁾ bemerkt zu den Ausstellungen von Koehler und Marquoyrol, dass man natürlich das Kohlendioxyd zunächst absorbiert und bestimmt und dann erst die Stickoxydbestimmung vornimmt. Führt man die Kohlendioxydbestimmung dagegen nach Angabe von Koehler und Marquoyrol aus, so kommt man zu unrichtigen Resultaten, da von der 50-prozentigen Kalilauge auch ein Teil des anwesenden Stickoxyduls gelöst wird, wie Treadwell³⁾ nachgewiesen hat.

Über die Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen macht K. Jabczyński⁴⁾ interessante Angaben. Im allgemeinen entstehen die Niederschläge in konzentrierten Lösungen alsbald nach dem Vermischen der Flüssigkeiten. Bei verdünnten Lösungen liegen die Verhältnisse anders. So bleibt beim Zusammengiessen gleicher Volumina einer 0,01 molaren Silbernitratlösung und einer 0,02 molaren Ammoniumchloridlösung die Flüssigkeit zunächst fast klar, sie zeigt nur schwache

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **46**, 1744.

2) Bull. de la soc. chim. de France [4. sér.] **13**, 69.

3) Lehrbuch der analytischen Chemie, 5. Aufl., Bd. II, S. 662.

4) Zeitschrift f. physikal. Chemie **82**, 115.

Opaleszenz; nach einigen Minuten nimmt das Opalisieren zu, nach einer halben Stunde ist die Flüssigkeit milchig trüb, und erst nach längerer Zeit setzt sich ein Niederschlag von Silberchlorid ab.

Den Grund dieser Erscheinung haben wir in der Diffusion zu suchen. Aus der zunächst vorliegenden übersättigten Lösung von Silberchlorid scheiden sich bald verschieden grosse, sehr feine Körnchen von Silberchlorid aus, die das Opalisieren der Flüssigkeit bewirken. Die grösseren Körnchen wachsen nun auf Kosten der kleineren. Da die Lösungstension über Flächen mit kleinerem Krümmungsradius grösser ist als über solchen mit grösserem Krümmungsradius, diffundiert die Substanz von den kleineren Körnchen zu den grösseren. Sobald diese eine gewisse Grösse erreicht haben, setzt sich der Niederschlag ab. Unterstützt wird die Diffusion in ihrer Wirkung durch die Brown'sche Bewegung der Körnchen.

Zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Silberchlorid und Silberbromid schiebt Jablczynski über Reagensgläser von gleicher Grösse eine Papierröhre, die einen fensterartigen Ausschnitt und einen schwarzen Querstreifen aufweist. Die Zeit, die — vom Augenblick des Zusammengiessens der Lösungen an gerechnet — verstreicht, bis der schwarze Streifen infolge der zunehmenden Trübung nicht mehr sichtbar ist, bildet das Maass für die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags.

Der Niederschlag von Silberchlorid entsteht ziemlich rasch, wenn Silbernitrat und Ammoniumchlorid in molar gleichen Mengen vorhanden sind. Schon bei einem geringen Überschuss von Ammoniumchlorid nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags ab, da die Ionisation des Silberchlorids und damit die Diffusion herabgesetzt wird. Bei einem grossen Überschuss macht sich der Einfluss des Ammoniumchlorids in umgekehrter Richtung geltend. Es bildet sich ein lösliches, hydrolysierbares Doppelsalz von Silberchlorid und Ammoniumchlorid, das die Diffusion beschleunigt; die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags wächst also mit steigendem Überschuss an Ammoniumchlorid. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei einem Überschuss an Silbernitrat, ein kleiner Überschuss erniedrigt die Ionisation, drückt also die Bildungsgeschwindigkeit des Silberchlorids herab, ein grösserer Überschuss erhöht die Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlags infolge Bildung eines hydrolysierbaren Doppelsalzes.

Ammoniak, das ebenfalls mit Silberchlorid lösliche, hydrolysierbare Doppelverbindungen eingeht, wirkt stark beschleunigend, während Natrium-

thiosulfat, das mit Silberchlorid eine lösliche, aber nicht hydrolysierbare Doppelverbindung bildet, die Ausscheidung des Niederschlags verzögert. Hemmend wirkt auch die Gegenwart von Alkohol; dieser setzt bekanntlich die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Körper herab. Dagegen wird die Niederschlagsbildung durch Wärme erheblich beschleunigt, da mit steigender Temperatur der Ionisationsgrad, die Löslichkeit, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung zunehmen.

Bemerkenswerter Weise scheidet sich Silberbromid langsamer aus als Silberchlorid, es gebraucht die doppelte Zeit, obwohl es nahezu 15 mal schwerer löslich ist wie dieses. Die Niederschlagsbildung kann man daher nicht lediglich als eine Übersättigungserscheinung ansehen. Durch die schwere Löslichkeit des Silberbromids wird die Diffusionsgeschwindigkeit herabgemindert und damit die Niederschlagsbildung verzögert.

Eine Beobachtung analoger Art hat A. Findlay¹⁾ bereits vor mehreren Jahren²⁾ an Bleisalzen gemacht. Er zeigte damals, dass die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes bei der Bildung von Bleisulfat eine sehr viel grössere sein kann als bei der Bildung von Bleijodid. Die Verschiedenheit der Ausscheidungsgeschwindigkeit der beiden Niederschläge führte er nicht nur auf eine Verschiedenheit in der Grösse des metastabilen Gebietes zurück, er nahm vielmehr damals schon an, dass ein reines Geschwindigkeitsphänomen eine Rolle spiele.

Die Antimonbestimmung im Hartblei gründet H. Beckmann³⁾ auf die Ermittlung des Erstarrungspunktes. Dieser fällt von 326° C. bei reinem Blei bis auf 228° bei einer Legierung von 87% Blei und 13% Antimon; dann steigt er mit zunehmendem Antimongehalt bis auf 632° bei reinem Antimon. Da das in der Technik gebräuchliche Hartblei meist einen Gehalt von weniger als 13% Antimon aufweist, so kommt nur der erste fallende Teil der Erstarrungspunktskurve in Frage. Beckmann benutzt zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Hartblei ein besonderes Thermometer⁴⁾ aus Jenaer Glas, bei dem links von der Kapillare die Gradzahlen, rechts die entsprechenden Prozentzahlen für den Antimongehalt abgelesen werden. Auf je 1% Antimon kommen etwa 7,5° C., es lassen sich daher Zehntelprocente noch genau

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **82**, 743.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **34**, 428.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie **20**, 997.

4) Zu beziehen von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Cassel.