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.

ablesen. Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes bringt man das Hartblei in einem kleinen Porzellantiegel zum Schmelzen, taucht das Thermometer in die flüssige Legierung und rührt um, bis diese anfängt zu erstarren; nunmehr liest man Temperatur und Antimongehalt ab. Eine derartige Bestimmung nimmt noch nicht fünf Minuten in Anspruch, sie ist bei niedrigem Antimongehalt auf $0,1\%$ genau. Bei Legierungen mit zirka 10% Antimon beträgt die Abweichung vom wahren Wert höchstens $0,4\%$, eine Differenz, die für praktische Zwecke vernachlässigt werden kann. Mit Rücksicht darauf, dass der Erstarrungspunkt eines Hartbleies mit 14% Antimon wieder höher liegt als bei einem solchen mit 13% Antimon, es sich also nicht entscheiden lässt, ob eine Legierung 12 oder 14% Antimon enthält, geht die Prozentskala des Thermometers nur bis 10% .

Neuerdings hat K. Friedrich¹⁾ das Verfahren einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, dass die Zahlen bis 8% Antimon recht gut auf reine Blei-Antimon-Legierungen stimmen. Tagelange Erhitzung der Hartbleiprobe oder wiederholtes rasches Erhitzen und Abkühlen bedingt nur geringe Abweichungen.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Tetzlaff.

Einen Apparat zur Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen hat G. Preuss²⁾ konstruiert. Bei diesem Apparat, welcher eine vereinfachte Form eines bereits früher beschriebenen³⁾ darstellt, wird wie dort mit konzentrierter Salzsäure gearbeitet, deren Anwendung nach den Verhandlungen der Chemikerkommission von 1908 genauere Resultate herbeiführt. Das zur Kondensation der Salzsäuredämpfe dienende, im Kühler befindliche Gefäß des alten Apparates fällt fort und wird durch folgende, gleichfalls in den Kühler eingebaute Einrichtung ersetzt. Der Kühler, von Zylinderform, ist wie üblich in den Hals des Zersetzungsgefäßes eingeschliffen und besitzt im Boden eine Öffnung, an welche

1) Metallurgie **9**, 446; durch Chemiker-Zeitung **36**, R. 475.

2) Chemiker-Zeitung **37**, 82.

3) Vergl. diese Zeitschrift **50**, 707 (1911).