

gewinnen, die einen Anhaltspunkt zur Berechnung des Hydratationsgrades gesättigter Lösungen geben. Aus den von ihnen aufgestellten Löslichkeitsdiagrammen einer Reihe von Salzen kann man ersehen, dass die Hydrate in der Lösung zum Teil dissoziiert sind; der Dissoziationsgrad der Hydrate in der Lösung lässt sich auch annähernd berechnen. Die so gefundenen Zahlen sprechen dafür, dass in 50—60-prozentigen wässrigen Lösungen die Hauptmenge des gelösten Salzes als Hydrat und nur wenig Lösungsmittel in freiem Zustande zugegen ist. Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven errechnen Riesenfeld und Milchsack ferner die Gefrierpunktserniedrigung und die Gesamt-Schmelzwärme der betreffenden Salze. Direkte kalorimetrische Bestimmungen der latenten Schmelzwärme derselben Salze sind wesentlich niedriger ausgefallen; sie bestätigen die von Walden<sup>1)</sup> aufgestellte Regel, dass der Quotient aus molekularer Schmelzwärme und absoluter Schmelztemperatur eine Konstante ist.

**Über die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der Kolloidfällung** machen H. Freundlich und H. Pape<sup>2)</sup> interessante Angaben. Bei der Ausflockung der Suspensionskolloide ist die Wertigkeit der fällenden Ionen von besonderer Bedeutung. Die zur Koagulation einer gewissen Menge eines Kolloids unter bestimmten Bedingungen erforderliche Konzentration, die man als »Fällungswert« bezeichnet, sinkt mit zunehmender Wertigkeit ganz erheblich; sie beträgt beispielsweise bei einem Arsentrisulfid-Sol für zweiwertige Leichtmetallkationen etwa  $\frac{1}{70}$ , für dreiwertige nur etwa  $\frac{1}{500}$  der für einwertige Kationen erforderlichen Konzentration.

Freundlich und Pape sehen hierin einen Weg, die Geschwindigkeit solcher Reaktionen zu messen, bei denen sich die Wertigkeit der Ionen ändert. Da die Ausfällung des Kolloids in einem solchen Falle durch ein Gemisch zweier verschiedenwertiger Kationen bewirkt wird, studieren sie zunächst die Koagulation eines Sols durch Elektrolytgemische. Durch Bestimmung der Fällungswerte verfolgen sie dann die Geschwindigkeit zweier Reaktionen aus der Kinetik der komplexen Metallsalze, der Chromiäke, bei denen eine Wertigkeitsänderung des Kations stattfindet. Sie zeigen, dass in beiden Fällen ein Reaktionsverlauf erster Ordnung vorliegt, und dass die von Arrhenius für den

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **14**, 713 (1908).

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **86**, 458 (1914).

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellte Formel Bestätigung findet.

**Die Sorption von Wasserstoff durch Palladium.** Die Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff zu okkludieren, ist nach A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth<sup>1)</sup> darauf zurückzuführen, dass sich das okkludierende Metall oder seine Oberfläche in metastabilem Zustande befinden. Gestützt wird diese Anschauung durch die Ergebnisse der Untersuchungen von J. H. Andrew und A. Holt<sup>2)</sup>. Eine etwas abweichende Erklärung für das wechselnde Verhalten des Palladiums gibt F. Halla<sup>3)</sup>.

Vom Palladium kennt man zwei verschiedene Modifikationen, die amorphe und die kristallinisch-metallische. Die erstere, das Palladiumschwarz, ist die stärker okkludierende, letztere die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Form. Schon bei gelindem Reiben mit einem Glasstabe weist Palladiumschwarz metallischen Strich und mit blossen Auge sichtbare Metallfitterchen auf; die instabile amorphe Form geht leicht in die stabile kristallinische Modifikation über.

Auf Grund dieser Tatsache lassen sich die Beobachtungen von Andrew und Holt zwanglos erklären. Die Ergebnisse eigener Versuche Halla's stehen mit den Angaben der genannten Forscher im Einklang. Halla zeigt schliesslich, dass das nach Graham's Angaben dargestellte Palladiumschwarz gegen Wasserstoff nicht inaktiv ist, wie dies Graham<sup>4)</sup> angibt.

---

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

Von

**W. Tetzlaff.**

**Saponin als Hilfsmittel in der Analyse** wird von C. Bunge<sup>5)</sup> verwendet, und zwar zur Überführung der letzten Anteile fein verteilter Niederschläge aus dem Fällungsgefäss auf das Filter. Bekanntlich wirkt

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **82**, 513; **83**, 507 (1913); diese Zeitschrift **52**, 473 (1913).

2) Proc. Roy. Soc. Ser. A. **89**, 170 (1913).

3) Zeitschrift f. physikal. Chemie **86**, 496 (1914).

4) Phil. Mag. [4] **32**, 401 (1866); Proc. Roy. Soc. **16** 422 (1867); **17**, 212 (1868).

5) Pharm. Zentralhalle **54**, 616.