die Adsorption bewirkte Anhäufung der reagierenden Moleküle an der Katalysator-Oberfläche reicht (besonders bei kolloiden Metallen als Katalysatoren) allein schon zur Erklärung der Reaktionsbeschleunigung aus. Der Verfasser vertritt also die Ansicht, daß Katalyse durch die aus den Oberflächenkräften resultierende hohe Oberflächenkonzentration herbeigeführt wird. H. Brehm.

Liesegang, R. E., **Tote Räume.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 2124, 1910.)

Die Erscheinungen des toten Raumes, wie man das Versagen gewisser chemischer Reaktionen an einzelnen Stellen einer reagierenden Lösung genannt hat, konnte Verf. durch folgenden Versuch zeigen: Ein Glasrohr von wenigen Zentimeter Länge, das mit einer 10 prozentigen Gelatinegallerte gefüllt ist, die ein wenig Kochsalz enthält, wird in eine stärkere Silbernitratlösung eingelegt, welche von beiden Seiten unter Chlorsilberbildung eindiffundiert. Hierbei tritt in der Mitte der Röhre ein toter Raum von einigen Millimetern auf, in dem nachher wohl Silbernitrat, aber kein Chlornatrium nachzuweisen ist. Das Auftreten des toten Raumes bei dieser Reaktion beruht darauf, daß das Chlornatrium beim Eintreten der Fällung in die Fällungszone aus der Mitte herausdiffundiert, weil dort die Chlorkonzentration sehr klein ist. Der tote Raum tritt demgemäß nur auf, wenn der in der Gelatinegallerte befindliche Körper diffusibel ist. Auch beim Eindiffundieren von Silbernitrat in ein Rohr mit Kaliumbichromat-Gelatinegallerte beobachtet man in der Rohrmitte den toten Raum. Auch an den Rohrenden treten Fällungslücken in rhythmischen Abständen auf. Diese Fällungslücken sind jedoch keine toten Räume, da in ihnen die Silberchromatbildung wohl stattgefunden hat, das in ihnen befindliche Silberchromat jedoch dorthin diffundiert ist, wo die Uebersättigung der Lösung zuerst durch das Eintreten der Fällung aufgehoben ist. Grube.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Liesegang, R. E., **Ueber den Phosphornachweis mit dem Molybdänreagens.** (Chem.-Ztg. 34, 1158, 1910.)

Die salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon hat man für histologische Zwecke zum Nachweis anorganischer Phosphate im tierischen und pflanzlichen Gewebe zu benutzen gesucht. Dieses ist jedoch nicht zweckmäßig, da bei Zellengewebe der gelbe Niederschlag immer außerhalb der Zelle, in der sich das Phosphat befindet, auftritt. Dies beruht darauf, daß die Phosphorsäure aus der Zelle herausdiffundiert und außerhalb gefällt wird. Ueberschichtet man eine Trikalziumphosphat-Gelatineemulsion nach dem Erstarren mit Molybdänreagens, so bildet sich an der Grenzfläche der Gelatineemulsion eine gelbe Membran aus phosphormolybdänsaurem Ammon, die durchlässig für Phosphorsäure und Salpetersäure, undurchlässig für das Molybdänsalz ist. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß, wie auch Engler und Wöhler vermuten, die Molybdänsäure als Kolloid in dem Reagens vorhanden ist. Grube.

Ruppin, E., **Die Fällung des Sulfats als Bariumsulfat.** (Chem.-Ztg. 34, 1201, 1910.)

Führt man die Fällung der schwach salzsauren heißen Lösung des Sulfats in der Weise aus, daß man die siedende konzentrierte Lösung des Chlorbariums

auf einmal im Ueberschuß zusetzt, so erhält man einen $BaCl_2$ -haltigen Niederschlag. Fällt man dagegen durch tropfenweisen Zusatz der Chlorbariumlösung, so erhält man Niederschläge, welche Sulfate mit zu niedrigem Molekulargewicht enthalten. Verfasser hat nach folgender Methode genaue Resultate erhalten: Zu der lebhaft siedenden, schwach salzsauren Sulfatlösung setzt man in einem Zuge so viel siedende 20prozentige Chlorbariumlösung, daß ein $BaCl_2$ -Ueberschuß von etwa 50 Proz. vorhanden ist. Nach 24stündigem Stehen gießt man die überstehende klare Lösung durch ein Filter ab und kocht mit 125 ccm schwach salpetersäurehaltigem Wasser eine Viertelstunde. Nach dem Absitzen des Niederschlages gießt man das überstehende Waschwasser durch das gleiche Filter und setzt diese Art des Auswaschens fort bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das gesamte salpetersäurehaltige Waschwasser wird auf 200 ccm eingedampft und mit 2 ccm gesättigter Bariumnitratlösung gefällt. Beide ausgewaschenen Niederschläge, der der Ausgangslösung und der des Waschwassers, werden auf dem Filter bei 100° getrocknet, Niederschlag und Filter getrennt, die Filter für sich verascht und endlich die Gesamtmasse im Porzellantiegel mit kleiner Flamme geglüht. Grube.

Hübener, G., **Zur direkten Bestimmung des Kautschukgehaltes in vulkanisierten Gummiwaren.** (Chem.-Ztg. 34, 1307, 1315, 1910; 35, 113.)

Die Methode der Kautschukbestimmung des Verf. beruht darauf, daß man zunächst das zu untersuchende vulkanisierte Produkt mit Bromwasser behandelt und die Menge des vom Kautschuk aufgenommenen Broms titrimetrisch bestimmt. Man ermittelt ferner aus der Differenz von Gesamtschwefel und nicht an Kautschuk gebundenem Schwefel den Vulkanisationsschwefel und berechnet dann aus der gefundenen angelagerten Brommenge und dem Vulkanisationsschwefel den Kautschukgehalt. Der Verf. hat nun die Brauchbarkeit seiner Methode bei Gegenwart verschiedener Zusätze, die häufig im Kautschuk vorkommen, geprüft. Dabei stellte er fest, daß die Gegenwart von Fäktis, Gutta-percha und Balata keine Störungen im Analysengang hervorrufen, daß ferner Sulfide und Sulfate mit dem freien Schwefel gemeinsam bestimmt werden, daß endlich der Kautschukgehalt von Regeneraten und Gummiabfällen als Reinkautschuk mitbestimmt wird. Störend bei der Analyse wirken dagegen bituminöse Körper, wie z. B. Asphalt. Dieser bildet mit Brom ebenfalls eine unlösliche Verbindung, wodurch die aus der Bromtitration ermittelten Kautschukgehalte zu hoch erscheinen. Man kann den Fehler beseitigen, indem man die nach dem Behandeln mit Bromwasser erhaltenen Bromide vor der Titration mit einem Gemisch von einem Teil absolutem Alkohol mit einem Teil Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, in welchem die Bromide bituminöser Körper unlöslich sind. Grube.

Brunck, O., **Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs.** (Chem.-Ztg. 34, 1312, 1331, 1910.)

Bei der Methode von C. Paal zur absorptiometrischen Bestimmung des Wasserstoffes wird bekanntlich eine kolloide Palladiumlösung, die protalbinaures Natrium als Schutzkolloid enthält, als Absorptionmittel benutzt. Hierbei bildet sich ein Palladium-Wasserstoffsoß; der aufgenommene Wasserstoff wird durch eine in der Lösung gleichzeitig anwesende, leicht reduzierbare Verbindung, z. B. Pikrinsäure, verbraucht. Die Pikrinsäure geht nach dem Reaktionsschema: