

der Kapillare langsam austretende Gasblase umgibt sich mit einer roten Zone.

Binder und Weinland wiesen auf diese Weise Sauerstoff nach in Wasserstoff, in Kohlensäure und in Leuchtgas. Unter entsprechender einfacher Abänderung der Arbeitsweise lässt sich auch in Flüssigkeiten gelöster Sauerstoff nachweisen, so zum Beispiel der Sauerstoff in natürlichem Wasser.

Die äusserst empfindliche Reaktion lässt sich auch quantitativ ausgestalten, und zwar für Flüssigkeiten kolorimetrisch, da die Alkalisalze der roten Tribrenzkatechin-Ferrisäure leicht rein darzustellen sind, man also mit Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt arbeiten kann; diese müssen aber mit verdünnter Lauge hergestellt werden, da die roten Salze der Tribrenzkatechin-Ferrisäure in rein wässriger Lösung in die violetten der Dibrenzkatechin-Ferrisäure übergehen.

Zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemischen verfahren Binder und Weinland in der Weise, dass sie in eine Hempel'sche Absorptionspipette eine Lösung von 14 g Ferrosulfat und 18 g Brenzkatechin in 75 *ccm* Wasser bringen, die mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Hierzu wird eine mit Eis gekühlte Lösung von 33 g Kaliumhydroxyd in 75 *ccm* Wasser gegeben. Als Sperrflüssigkeit nimmt man destilliertes Wasser. Um allen Sauerstoff zu absorbieren, schüttelt man in üblicher Weise 5 Minuten. Die so durchgeführte Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft ergab bei mehreren Versuchen 20,5—20,7 %.

Die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumblech haben A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth¹⁾ zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Den Ausdruck «Sorption» braucht man, einem Vorschlag von Mc Bains²⁾ folgend, überall da, wo Adsorption und Absorption gleichzeitig in Frage kommen. Holt, Edgar und Firth zeigen, dass die Fähigkeit des Palladiums, Wasserstoff zu okkludieren, nicht immer gleich gross ist. Neues Palladiumblech ist «passiv», das heisst die Okklusion findet nur in sehr geringem Maße statt; durch wiederholte Oxydation und Reduktion der Oberfläche wird es «aktiv» und kann dann grosse Mengen Gas rasch aufnehmen. Die Aktivität des Palladiums lässt mit der Zeit nach, stirbt ab; durch Er-

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 82, 513.

2) Phil. Mag. [6] 18, 916.

hitzen kann sie aber wieder hervorgerufen werden. Wahrscheinlich befindet sich das Metall in einem metastabilen Zustand. Man darf wohl annehmen, dass der Wasserstoff zunächst adsorbiert und darauf absorbiert wird, indem er von der Oberfläche des Metalls in das Innere diffundiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, ist aber abhängig von dem Zustand des Palladiums. Die angestellten Versuche lassen es zweifelhaft erscheinen, ob in Palladium, das mit Wasserstoff gesättigt ist, das Gas selbst nach langem Stehen innerhalb des Metalls gleichmäßig verteilt ist.

Die Bestimmung kleiner Wasserstoffionenkonzentrationen aus der Intensität des Reststroms hat auf Nernst's Anregung Ludwig R. Fresenius¹⁾ durchgeführt. Nernst und seine Mitarbeiter haben schon früher darauf hingewiesen, dass sich die Reststromerscheinungen zu einer genauen Methode der Bestimmung des Neutralitätspunktes verwerten liessen. Sie stellten auch quantitative Beziehungen für die Intensität des Reststroms auf und legten die in Betracht kommenden Verhältnisse klar.

Unter «Reststrom» versteht man den sehr schwachen Strom, der einen Elektrolyten im stationären Zustand durchfliesst, auch wenn die angelegte elektromotorische Kraft nicht grösser ist als die Gegenkraft der eintretenden Polarisation. Nach Helmholtz sind diese Ströme darauf zurückzuführen, dass im Elektrolyten beim Stromdurchgang ein Konzentrationsgefälle entsteht, das osmotische Kräfte wach ruft und ein Diffusionsgefälle hervorbringt. Die Grösse der hierdurch ermöglichten, fortwährenden Depolarisation entspricht ebenso wie die Intensität des Reststroms der jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit und der Anzahl der diffundierenden Ionen. Von den Versuchsbedingungen hängt es ab, welches der vorhandenen Ionen die Rolle des Depolarisators übernimmt.

Beobachtet man den Vorgang an für das Kation reversiblen Elektroden bei Anwesenheit von überschüssigem Salz mit gleichem Anion, so verarmt die Lösung in der Nähe der Kathode an Kationen. Sobald nun die Polarisation die Grösse der Klemmenspannung erreicht hat, ist ein «Grenzstrom» vorhanden. Dieser wird lediglich durch die herandiffundierenden Kationen unterhalten.

Die Versuchsanstellung setzt voraus, dass einer kleinen rotierenden Kathode eine grosse, also unpolarisierbare Anode gegenübersteht. Das

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 80, 481.