

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)



ZEITSCHRIFT

FÜR

B I O L O G I E

VON

C. VOIT,

O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE IN MÜNCHEN.

NEUE FOLGE: NEUNUNDZWANZIGSTER BAND.

DER GANZEN REIHE: SIEBENUNDVIERZIGSTER BAND.

MÜNCHEN UND BERLIN.

DRUCK UND VERLAG VON R. OLDENBOURG.

1906.

R00175 17393

Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten.

Von
Max Cremer.

(Aus dem physiologischen Institut zu München.¹⁾)

Übersicht des Inhalts:

I. Vorwiegend theoretischer Teil.

Angangspunkt der Untersuchung. Ansichten von Volta, Valentin, du Bois-Reymond, Ranke. — Neuere Ansichten von Hermann. — Ansichten von Tschagowetz. — Übersetzung der hauptsächlichsten Stelle der Tschagowetz'schen Abhandlung. — Kritik der Tschagowetz'schen Ansichten. — Die Untersuchungen von Oker-Blom, Macdonald, Bernstein und Brünings. — Arbeiten von Strong, Straub, Boruttan, Nernst, Zeynek und Barratt. — Untersuchungen von Höber. — Ostwald als der Begründer der Membrantheorie.

Nähere Theorie der Wirkungsweise einer „semipermeablen Membran“.

Die Nernst-Planckschen Formeln für einwertige, binäre Elektrolyte. — Der Fortschritt durch Nernst-Luther und Nernst-Riesenfeld.

Die diphasische Flüssigkeitskette.

Fall A. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen zwei verschiedenen, gleich konzentrierten wässrigen Lösungen einwertiger binärer Elektrolyten.

(Mit zwei Unterfällen.) — Die zugehörige Doppelmembran.

Fall B. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten.

(Die Beziehungen zu den Untersuchungen von Bernstein und Macdonald.)

Fall C. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen zwei gleichkonzentrierten Lösungen eines Elektrolyten 1 auf einer Seite verunreinigt mit Elektrolyt 2.

Fall D. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen gleichkonzentriertem Elektrolyt 1 in wässriger Lösung, auf der einen Seite mit Elektrolyt 2 und auf der anderen Seite noch mit einem Elektrolyt 3 verunreinigt.

1) Die Darlegung des Haupt Gesichtspunktes wie sie hier im ersten theoretischen Teil gegeben ist, habe ich am 7. November 1905 in der „Gesellsch. f. Morphol. u. Physiol.“ in München zum Vortrag gebracht.

Die Ursache d. elektromot. Eigens

Möglichkeiten chemischer Änderung physikalisch-chemisch oder physiologisch. — Selbststeinwand gegen die Verwendung — Möglichkeit des Vorhandenseins noch anderer Phänomene entsprechen. — Eine Wüller, Wild, du Bois-Reymond, Pashen, Grünhagen und Kunkel

II. Vorwiegend

Bemerkungen zur Methodik. Versuch Die Arbeiten von Ritter, Buff, Be Helmholtz. — **Eigene Versuche an Glaszellen**) Nachweis, daß die Leitung w Glaskette zur Helmholtz'schen Theorie entsprechenden Problemen. — **Nitro-Benzolketten.**

Vor einigen Jahren¹⁾ so daß in jedem Momente die Kräfte, wie sie durch Verschaffenheit der Ionen und bedingt werden, vollkommen am Nerven prinzipiell zu elektromotorischen Kräften

Unter Beschaffenheit d jenen Eigenschaften zu veristisch sind — Wanderun Lösungen —, Teilungskoeffi die elektromotorisch wirksam im weitesten Sinne des Wort anderen Gesichtspunkten aus folg meiner Modifikation de punkte gelangt. Er ergibt Anschauungen von der Natur überhaupt, beipflichtet.

Ich war ja keineswegs hat, die Ströme in den Ner

1) Cremer, Sitz-Ber. d. G Heft 2.

2) Oker-Blom, Tierische S Beziehung. IV. Mitteilung: „Die e den Froschmuskel.“ Pflügers Arc

Möglichkeiten chemischer Änderungen in fremden Lösungsmitteln. — Ruhestrome, physikalisch-chemisch oder physiologisch. — Ansichten von Waller und Hering. — Ein Selbsteinwand gegen die Verwendung der Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten. — Möglichkeit des Vorhandenseins noch nicht berücksichtigter Ionenphänomene, die Molekularphänomenen entsprechen. — Eine Abhandlung von Brünings. — Ältere Versuche von Wüllner, Wild, du Bois-Reymond und namentlich Worm-Müller. — Versuche von Paschen, Grünhagen und Kunkel.

II. Vorwiegend experimenteller Teil.

Bemerkungen zur Methodik. Versuche mit **Phenolketten**. — Versuche mit **Glasketten**. — Die Arbeiten von Ritter, Buff, Beetz, Thomson, Warburg, Gg. Meyer, Giese, Helmholtz. — **Eigene Versuche an Glasketten.** (Erstaunliche elektromotorische Kräfte derselben) Nachweis, daß die Leitung wirklich durchs Glas geschieht. — Beziehungen der Glaskette zur Helmholtzschen Theorie der Strömungsströme etc. — Zu reibungs-elektrischen Problemen. — **Nitro-Benzolketten.**

Vor einigen Jahren¹⁾ schrieb ich folgendes: »Ich nehme an, daß in jedem Momente die bisher bekannten elektromotorischen Kräfte, wie sie durch Verschiedenheit in Konzentration und Beschaffenheit der Ionen und damit zusammenhängenden Ladungen bedingt werden, vollkommen ausreichen, um die Erscheinungen am Nerven prinzipiell zu erklären. — Ich brauche keine neuen elektromotorischen Kräfte.«

Unter Beschaffenheit der Ionen sind an dieser Stelle diejenigen Eigenschaften zu verstehen, die für die Ionen charakteristisch sind — Wanderungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungen —, Teilungskoeffizienten etc. — Ich habe also damals die elektromotorisch wirksamen Organe als Flüssigkeitsketten im weitesten Sinne des Wortes aufgefaßt und zwar war ich, von anderen Gesichtspunkten ausgehend wie Oker-Blom²⁾, im Verfolg meiner Modifikation der Kernleitertheorie zu diesem Standpunkte gelangt. Er ergibt sich von selbst, wenn man meinen Anschauungen von der Natur der elektrischen Ströme im Nerven überhaupt, beipflichtet.

Ich war ja keineswegs der erste, der den Versuch gemacht hat, die Ströme in den Nerven etc. so aufzufassen. Das ist im

1) Cremer, Sitz-Ber. d. Ges. f. Morph. u. Physiol. zu München 1900. Heft 2.

2) Oker-Blom, Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. IV. Mitteilung: »Die elektromotorischen Erscheinungen am ruhenden Froschmuskel.« Pfügers Archiv 1901, Bd. 84 S. 191.

Grunde genommen schon Volta¹⁾ gewesen. Auch Valentin²⁾ hat mit elektromotorischen Kräften an der Grenze ungleichartiger Gewebe gerechnet und die Möglichkeit, die elektromotorischen Kräfte der Flüssigkeitsketten zur Erklärung der tierischen Ströme heranzuziehen, veranlaßte du Bois-Reymond als ersten, die elektromotorische Kraft solcher Ketten zu messen.

Ich erinnere u. a. auch an die Vorstellungen von Liebig³⁾ und an die analogen von Ranke⁴⁾.

Für die ältere Ansicht Hermanns (die neuere siehe weiter unten) über unseren Gegenstand ist die folgende Stelle des »Handbuches der Physiologie« Bd. 1 I., S. 240 bemerkenswert:

»Seit der Entdeckung der Säuerung beim Absterben und bei der Tätigkeit hätte es mehr Wahrscheinlichkeit als alle genannten Ideen, die Alterationstheorie auf eine Säurealkaliette zurückzuführen. Indes sprechen zahlreiche Gründe gegen eine solche Annahme etc. . . .«

Doch handelt es sich bei diesen älteren Versuchen nicht um Anwendung von modern-physikalisch-chemischen Theorien, die in den letzten 20 Jahren so glänzend ihre Fruchtbarkeit erwiesen haben.

Einige Jahre vor Oker-Blom hat schon Tschagowetz den ersten Versuch⁵⁾ gemacht, die Formeln von Nernst auf den Ruhestrom und die Aktionsströme des Muskels und anderer Organe anzuwenden. Tschagowetz faßte dabei den Ruhestrom des Muskels als den Konzentrationsstrom der Kohlensäure auf und findet den berechneten Strom in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, ja er geht so weit, die Neigungsströme speziell aus Veränderungen im Kohlensäuregehalt in stumpfen und spitzen

1) Ostwalds Klassiker, Nr. 114. (Dritter Brief an Vasalli.) (Man vergleiche auch du Bois-Reymonds Untersuchungen, Bd. 1, 1. Abschn., § 4, S. 66.)

2) du Bois-Reymond, ib. S. 132.

3) Chemische Untersuchungen über das Fleisch etc. Heidelb. 1847, S. 83.

4) Die Lebensbedingungen der Nerven, 1868, S. 140.

5) Ostwald kleidet seine viel früheren, noch zu erwähnenden wichtigen Ausführungen nicht in Formeln.

Ecken zu erklären. Da d häufig zitiert wird, in deut ist, so ist es vielleicht n stellen, soweit sie sich auf beziehen, in deutscher Spr

Die Übersetzung verda

»Bekanntlich entwicke

Tätigkeit: 1. Produkte de Kreatin, Kreatinin etc. 2. morphose: Kohlensäure, M Produkte der Stickstoffmeta troyten und ihre Menge is der stickstofflosen. Unter d dominierende Rolle der Koh der Muskelstrom ein Diffus schiedenen Gehalt an Kohl gereizten Stelle herrührt, desselben nach der Formel

$$\pi = \frac{u}{u + v}$$

wobei $u = 290$, $v = 40$, $n =$ Joule, $\tau = 290^0$, $\varepsilon = 96540$ schen Drucke der Kohlensäur sind.²⁾ Setzen wir diese Grö Logarithmen über, so bekom Sollte die elektromotorische sondern z. B. von der Milch bleibt der Ausdruck π doch schwindigkeit u des positive und die Geschwindigkeit d ändert. Da die Konzentri

1) B. J. Tschagowetz, Ü von Arrhenius auf die elektromo weben. Journ. der russ. physikal

2) Le Blanc, Lehrb. d. El

Ecken zu erklären. Da die Abhandlung von Tschagowetz¹⁾ häufig zitiert wird, in deutscher Sprache aber nicht erschienen ist, so ist es vielleicht nicht unzweckmäÙig, hier die Hauptstellen, soweit sie sich auf den einfachsten Fall des Ruhestromes beziehen, in deutscher Sprache mitzuteilen.

Die Übersetzung verdanke ich Herrn Prosektor Dr. Böhm.

»Bekanntlich entwickeln sich im Muskel während seiner Tätigkeit: 1. Produkte der Stickstoffmetamorphose: Harnstoff, Kreatin, Kreatinin etc. 2. Produkte der stickstofffreien Metamorphose: Kohlensäure, Milchsäure und Phosphorsäure. — Die Produkte der Stickstoffmetamorphose gehören nicht zu den Elektrolyten und ihre Menge ist ganz minimal im Vergleich mit der der stickstofflosen. Unter den stickstofflosen Körpern gehört die dominierende Rolle der Kohlensäure. Wenn man annimmt, daß der Muskelstrom ein Diffusionsstrom sei, welcher von dem verschiedenen Gehalt an Kohlensäure an der gereizten und nicht-gereizten Stelle herrührt, so wird die elektromotorische Kraft desselben nach der Formel berechnet:

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} \frac{n - n_1}{n_1} \frac{R \tau}{\epsilon} \log. \text{ nat. } \frac{P}{P_1},$$

wobei $u = 290$, $v = 40$, $n = 1$, $n_1 = 2$, $R = 84700 \text{ Erg} = 8,309 \text{ Joule}$, $\tau = 290^0$, $\epsilon = 96540 \text{ Coulomb}$, P und P_1 = die osmotischen Drucke der Kohlensäure in gereiztem und ruhendem Punkte sind.²⁾ Setzen wir diese Größen ein und gehen zu gewöhnlichen Logarithmen über, so bekommen wir: $\pi = 0,047 \log. P/P_1 \text{ Volt}$. Sollte die elektromotorische Kraft nicht von der Kohlensäure, sondern z. B. von der Milch- oder Phosphorsäure herrühren, so bleibt der Ausdruck π doch nahezu unverändert, da die Geschwindigkeit u des positiven Jons (Wasserstoff) konstant bleibt und die Geschwindigkeit des negativen Jons v sich nur wenig ändert. Da die Konzentration aller in Plasma gelösten Körper

1) B. J. Tschagowetz, Über die Anwendung der Dissoziationstheorie von Arrhenius auf die elektromotorischen Erscheinungen an lebenden Geweben. Journ. der russ. physikal.-chem. Ges. 1896, B. 28 S. 657—663.

2) Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie S. 156, 68, 62. Leipzig 1896.

eine sehr geringe ist, so kann man die Elektrolyten für völlig in freie Ionen dissoziiert halten; ihre Quantität ist deshalb immer proportional der Menge des ganzen Elektrolyten.

Das erste Hermannsche Gesetz:

Für einen Muskel, dessen sämtliche Teile sich in Ruhe befinden oder in gleichmäßigem Reizzustande erscheinen, wird offenbar $P = P_1$ und daher $x = 0$. Unter diesen Bedingungen bekommt man keinen Strom.

Das zweite Hermannsche Gesetz:

Es wird von sämtlichen Physiologen zugegeben, dafs im inaktiven, ruhenden Muskel ein elektrischer Strom gänzlich fehlt — sogar du Bois-Reymond gibt es zu —, ja er hat, um das Fehlen des Stromes zu erklären, eine besondere »untätige« Lagerung der Moleküle angenommen, bei welcher die durch sie entwickelten elektromotorischen Kräfte sich gegenseitig aufheben.

Viele können sich bis jetzt mit dem zweiten Hermannschen Satz: dafs jede gereizte Stelle sich negativ zur nicht-gereizten (ruhenden) verhält, nicht einverstanden erklären. In der Tat, es hat sich seit den Entdeckungen du Bois-Reymonds die feste Meinung gebildet, dafs die Fähigkeit der Bildung der elektrischen Energie dem lebenden Gewebe ebenso eigen ist, wie z. B. die Wärmebildung. Da die Quantität der Wärmeenergie, welche das Gewebe produziert, mit der Tätigkeit desselben proportional wächst, so könnte man auf den ersten Blick erwarten, dafs jede gereizte Stelle (gereizter Punkt) des Muskels, während sie mehr Wärme abgibt, auch gleichzeitig mehr elektrische Energie erzeugt, d. h. dafs der elektrische Potential derselben gröfser wird und dafs sie (die gereizte Stelle) sich auf diese Weise positiv gegenüber einer jeden ruhenden oder weniger gereizten Stelle verhalten wird. In Wirklichkeit verhält es sich gerade umgekehrt. Wenn man aber annimmt, dafs der elektrische Strom unter diesen Bedingungen durch ungleichmäßige Ansammlungen von Kohlensäure an gereizten und an ruhenden Stellen entsteht, so ist leicht zu ersehen, dafs die vermehrte Ausscheidung von Kohlensäure an der gereizten Stelle einen Strom, welcher im Muskel von dieser Stelle

selbst ausgeht, erzeugt, und in dieser Weise negativ gegenüber (z. B. einen Strom, nachdem durchschnitten wurden, von dem künstlichen Querschnitt kommt man einen Strom, wenn man einen Querschnitt (im Muskel selbst) dabei die abgeleitete Stelle in Ruhe sich befindet (man nimmt an, d. h. in der Mitte zwischen dem gereizten Punkt) und der Querschnitt in Ruhe ist aber bekannt, dafs ein Muskel in Ruhe 6,5mal mehr Kohlensäure abgibt als in Ruhe.¹⁾ Es ist also in diesem Muskel $0,047 \log 6,5 = 0,038$ Volt.

Wie man sieht, macht

Erste Annahme: gereizte Stelle produziert etwa sechsmal mehr Strom als ruhende Stelle.

Zweite Annahme: Stromproduktion proportional der Fläche der gereizten Stelle.

Dritte Annahme: Stromproduktion konzentrierten zur verdünnten Lösung proportional der Stärke des auftretenden Stromes.

Die schwächste Annahme ist die von Tschagowetz nur mit den Wandlergesetzen zur Lösung rechnet, so liegt nahe, dafs die Lösung von folgendem Schema vor:

0,1 NaCl — konz. Säure
 sondern der Säuregehalt ist nicht an anderen Elektrolyten, den man anwenden darf. Hätte man aber auch die Lösung von Tschagowetz vorgeschwebt, so blöfs den einen Potentialsp

¹⁾ Hermann, Untersuchungen über die elektrische Erregung des Muskels, 1867, S. 125 u. 126. (27. Versuch.)

selbst ausgeht, erzeugt, und daß die gereizte Stelle auf diese Weise negativ gegenüber der ruhenden erscheint. Wenn man z. B. einen Strom, nachdem die Enden eines Muskels vorsichtig durchgeschnitten wurden, von der intakten natürlichen Fläche und dem künstlichen Querschnitt zum Galvanometer ableitet, so bekommt man einen Strom, welcher in der Kette vom Längs- zum Querschnitt (im Muskel selbst umgekehrt) geht. Es ist klar, daß dabei die abgeleitete Stelle auf der Längsoberfläche in relativer Ruhe sich befindet (man nimmt dazu einen auf dem sog. Äquator, d. h. in der Mitte zwischen den beiden Querschnitten gelegenen Punkt) und der Querschnitt ad maximum gereizt erscheint. Es ist aber bekannt, daß ein ad maximum gereizter Froschmuskel 6,5mal mehr Kohlensäure produziert wie derselbe Muskel in Ruhe.¹⁾ Es ist also in diesem Falle $p : p_1 = 6,5$, woraus $\pi = 0,047 \log 6,5 = 0,038$ Volt. In Wirklichkeit bekommt man für den Musculus sartorius im Mittel: $\pi = 0,043$ Volt.

Wie man sieht, macht Tschagowetz drei Annahmen:

Erste Annahme: gereizte, hier absterbende Substanz, produziert etwa sechsmal mehr Kohlensäure als ungeretzte.

Zweite Annahme: der Gehalt an Säure ist der Produktion proportional.

Dritte Annahme: Das Konzentrationsgefälle von der konzentrierten zur verdünnteren Säure ist maßgebend für die Stärke des auftretenden Stromes.

Die schwächste Annahme ist die letzte. Da nämlich Tschagowetz nur mit den Wanderungsgeschwindigkeiten in wässriger Lösung rechnet, so liegt natürlich keine reine Flüssigkeitskette von folgendem Schema vor:

0,1 NaCl — konz. Säure — verd. Säure — 0,1 NaCl,
sondern der Säuregehalt ist vergesellschaftet mit einem Gehalt an anderen Elektrolyten, den man natürlich nicht vernachlässigen darf. Hätte man aber auch die Kette, die Zusammensetzung, die Tschagowetz vorgeschwebt hat, so wäre es doch nicht erlaubt, bloß den einen Potentialsprung, — Säure konzentriert zu

¹⁾ Hermann, Untersuchungen über den Stoffwechsel der Muskeln usw. 1867, S. 125 u. 126. (27. Versuch.)

Säure verdünnt —, zu nehmen, sondern es wären die Potentialsprünge gegen Kochsalz entsprechend zu berücksichtigen, wodurch die Kette im allgemeinen geschwächt wird. Auch ist bei einer so schwachen Säure wie Kohlensäure es nicht angängig, von den Dissoziationsgraden abzusehen. Die verdünntere Säure ist stärker dissoziiert wie die konzentrierte und die Konzentrationsunterschiede der undissoziierten Anteile daher kleiner, als wie Tschagowetz berechnet. Von einer Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit in den Membranen oder sonstigen Teilen des Muskels ist bei Tschagowetz keine Rede. Der Autor hat in der Zwischenzeit nochmals eine gröfsere Abhandlung veröffentlicht, die mir leider bisher nicht zugänglich war.¹⁾ Aus den vorliegenden Referaten kann ich mir kein sicheres Urteil bilden, ob derselbe seine ursprünglichen Fehler verbessert hat.

Diesen Ausführungen von Tschagowetz folgten zeitlich die schon erwähnten Darstellungen von Oker Blom²⁾ und nach ihm haben hauptsächlich Macdonald³⁾ Bernstein⁴⁾ und Brünings⁵⁾ die Frage ventilirt, wie weit die beobachteten elektromotorischen Erscheinungen mit den bekannten Tatsachen der physikalischen Chemie sich vereinigen lassen, und wie weit namentlich hier die sogenannten halbdurchlässigen Membranen eine Rolle

1) Vgl. Hermanns Jahresber. 1903, S. 8 u. 18. — Tschagowetz, Darstellung der elektrischen Erscheinungen der lebenden Gewebe vom Standpunkte der neuesten physiko-chemischen Theorien. I. Elektromotorische Tätigkeit der Muskeln und Drüsen, elektrische Organe der Fische und elektrische Ströme der Pflanzen. St. Petersburg 1903. (307 S. Russisch.)

2) Archiv f. d. ges. Physiol. Bd 84 S. 191 u. f. Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. IV. Die elektromotorischen Erscheinungen am ruhenden Froschmuskel.

3) Macdonald, The injury current of nerve. Thompson Yates Labor. rep. 4. (213—347). Proc. Roy. Soc. 1900, 67.

4) Bernstein, Thermodynamik bioelektrischer Ströme. P. A. 1902, Bd. 92 S. 521. Naturwiss. Rundschau 1904, 19. Jahrg., Nr. 16. (S.-A.) Man siehe auch: Bernstein und Tschermak, P. A. 1904, Bd. 103 S. 7, und Sitzungsber. d. preufs. Akad. 1904, physik.-math. Klasse, S. 301.

5) Brünings, Beiträge zur Elektrophysiologie. I. u. II. Mitt. P. A. 1903, Bd. 98 S. 241 und P. A. Bd. 100 S. 367 und Nachtrag: ibid. 1904, Bd. 101 S. 201.

spielen. Von anderen Autoren sind, vergleiche man noch

Auf Veranlassung von semipermeable Membran für wobei es sich aber hauptsächlich solchen handelte. Da ich mit demselben Problem be so will ich auf diese Angaben Nernst⁴⁾ selbst, zum Teil Barratt haben die Lehre für die Lehre von der Reiz sucht. Soweit der Ruhestrom in neuester Zeit vor allen Einfluß einer großen Reihe v Eigenschaft. Soweit diese A der Ionen anwenden, fußen lungen von Ostwald⁷⁾, der Membranen für die Elektrop ganz allgemein für geeignete Erscheinungen zu umfassen

1) Strong, A physical theory p. 427—442.

2) Straub, Pharmakologische Säuregruppe. Archiv f. exp. Pharm.

3) Nach W. Pauli (Ergebnisse u. 13) ist hier eine Abhandlung von today. Amer. Soc. of Naturalist, 2 mir nicht zugänglich. Eine neuerührungspunkte mit dieser Abhandlung Korrektur zu. Ich konnte sie im Teil On the changes on the nerve and Vol. 3, No. 2, p. 9—15. (30. Dez. 1

4) Nernst, Zur Theorie der d. Ges. d. Wiss. in Göttingen. Ma

5) Zeynek, Über die Erregung Wechselströme. Ibid. S. 94. — Ne Nervenreizung durch Wechselströme

6) Rud. Höber, Über den Froschmuskels. P. A. Bd. 106 S. 55

7) Zeitschr. f. physikal. Chem

spielen. Von anderen Autoren, deren Arbeiten hier einschlägig sind, vergleiche man noch Strong¹⁾ und Straub^{2) 3)}.

Auf Veranlassung von Nernst versuchte Borutttau, die semipermeable Membran für die Kernleitertheorie zu verwerten, wobei es sich aber hauptsächlich um die Polarisierbarkeit einer solchen handelte. Da ich eine gröfsere Abhandlung, die sich mit demselben Problem beschäftigt, bereits fertiggestellt habe, so will ich auf diese Angaben hier vorläufig nicht näher eingehen. Nernst⁴⁾ selbst, zum Teil in Verbindung mit Zeynek⁵⁾ und Barratt haben die Lehre von den semipermeablen Membranen für die Lehre von der Reizbarkeit des Nerven zu verwerten gesucht. Soweit der Ruhestrom in Frage kommt, verdanken wir in neuester Zeit vor allen Dingen Höber⁶⁾ Studien über den Einfluß einer grossen Reihe von Salzen auf ihre stromentwickelnde Eigenschaft. Soweit diese Autoren die verschiedene Permeabilität der Ionen anwenden, fußen sie alle auf einer früheren Abhandlung von Ostwald⁷⁾, der die Bedeutung der halbdurchlässigen Membranen für die Elektrophysiologie scharf betont hat und sie ganz allgemein für geeignet erklärte, alle tierisch-elektrischen Erscheinungen zu umfassen. Er sagt: »Es ist vielleicht nicht

1) Strong, A physical theory of nerve. Journ. of Physiol. Vol. 25 p. 427—442.

2) Straub, Pharmakologische Studien über die Substanzen der Filixsäuregruppe. Archiv f. exp. Pharm. u. Pathol., Bd. 48 S. 15.

3) Nach W. Pauli (Ergebnisse der Physiologie 1902, Biochemie S. 2 u. 13) ist hier eine Abhandlung von J. Loeb, The physiological problems of today. Amer. Soc. of Naturalist, 29. Dez. 1897, zu erwähnen. Dieselbe war mir nicht zugänglich. Eine neuere Mitteilung desselben Autors, die Berührungspunkte mit dieser Abhandlung bietet, ging mir erst während der Korrektur zu. Ich konnte sie im Texte nicht mehr berücksichtigen. J. Loeb, On the changes on the nerve and muscle etc. Univ. of Calif. Publ. Physiol. Vol. 3, No. 2, p. 9—15. (30. Dez. 1905.)

4) Nernst, Zur Theorie der elektrischen Reizung. Nachrichten von d. Ges. d. Wiss. in Göttingen. Math.-physikal. Kl. 1899, Heft 1, S. 104.

5) Zeynek, Über die Erregbarkeit sensibler Nervenendigungen durch Wechselströme. Ibid. S. 94. — Nernst u. Barrat, Über die elektrischen Nervenreizung durch Wechselströme. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, S. 664.

6) Rud. Höber, Über den Einfluß der Salze auf den Ruhestrom des Froschmuskels. P. A. Bd. 106 S. 599 u. f.

7) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1890, Bd. 6 S. 80.

zu gewagt, schon hier die Vermutung auszusprechen, daß nicht nur die Ströme in Muskeln und Nerven, sondern namentlich auch die rätselhaften Wirkungen der elektrischen Fische durch die hier erörterten Eigenschaften der halbdurchlässigen Membranen ihre Erklärung finden werden.

Mit solchen semipermeablen Membranen möchte ich mich im folgenden beschäftigen.

Zwar läßt sich auch ohne semipermeable Membran¹⁾, d. h. ohne Annahme eines von Wasser verschiedenen Lösungsmittels rein formal jeder beliebige Potentialsprung in dünnen Schichten dann konstruieren, wenn man Ionen mit beliebig kleinen Wanderungsgeschwindigkeiten, — man denke etwa an komplizierte Eiweißionen u. dgl. —, annehmen dürfte. Eine einfachste Flüssigkeitskette, z. B. bestehend aus 0,1 n Chlorkalium und zwei hypothetischen, gleich konzentrierten, binären einwertigen Elektrolyten, liefert, wenn man über die Wanderungsgeschwindigkeiten ganz beliebig frei verfügen kann, bei Anwendung der Planckschen Formeln jeden beliebigen Potentialsprung. Übertragen auf physiologische Verhältnisse, würde das mit der Annahme identisch sein, daß irgendwelche aber im übrigen wässrige Schichten merklich frei von gewöhnlichen Ionen, dafür aber mit unbekanntem Ionen, erfüllt seien. Solche Annahmen bieten aber handgreifliche Bedenken dar, und ist — wie der Leser sich im folgenden wohl überzeugen wird —, die allgemeinste Flüssigkeitskette, die auch verschiedene Lösungsmittel enthält, für die Erklärung physiologischer Vorgänge geeigneter als eine Flüssigkeitskette, die nur mit Ionengeschwindigkeiten in wässriger Lösung rechnen muß. Wenn ich kurz sage Flüssigkeitskette, so denke ich die im experimentellen Teil zu behandelnden Glasketten hier auch hinzu, aus Gründen, die dort erhellen werden. Da aber das Glas ein fester Körper ist, so wäre es richtiger von Elektrolytketten zu sprechen. In diesem Sinne möchte ich den gewöhnlich gebrauchten Ausdruck »Flüssigkeitskette« im folgenden eventuell verwenden. Ist das Lösungsmittel überall dasselbe, also z. B. Wasser, so kann man solche Ketten

1) Vgl. Hermanns Jahresber. 1903, S. 19. Lehrb. d. Physiol. 13. Aufl. S. 69.

zweckmäßig monophasische verschiedene Lösungsmittel vorbegrenzt mischbar, so kann Ketten — oder exakter — von Verschiedene Lösungsmittel und eine neue Phase sind

Vom mathematischen S Vorstellung der semipermeab Fall der allgemeinsten Elek einmal für den Augenblick der Schwere, etwaigen Ström abstrahieren und alle Änder in einer einzigen Richtung seien beliebige Ionen vorhanden gegeben in einem bestimmt elektrischen Neutralität sei füllt; auch das Lösungsmittel änderten sich in beliebiger stets durch einen Grenzüberkeitskette mit lauter stetigen Grenzflächen — zu solchen übergehen. Würde man also Kraft für eine solche beliebige eben definierten allgemeinsten scharfer Grenzflächen und T enthalten. Leider sind wir Formel der elektromotorische anzugeben. Im Gegenteil, in rechenung einigermaßen zugäng es, auf die sich die Nernst beziehen. Bei ihrer Begründung machen, daß in ein und dem

1) Unter polyphasischen elektrische Kombinationen diphasischer Phenol und Nitro-Benzol neben Wasser wenn Phenol und Nitro-Benzol ein Zeitschrift für Biologie. Bd. XLVII.

zweckmäßig monophasische Flüssigkeitsketten nennen. Sind verschiedene Lösungsmittel vorhanden und diese Lösungsmittel nur begrenzt mischbar, so kann man von polyphasischen Flüssigkeitsketten – oder exakter – von polyphasischen Elektrolytketten reden. Verschiedene Lösungsmittel sind ja dann eben so viele Phasen und eine neue Phase sind auch feste Elektrolyte, wie Glas etc.¹⁾

Vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet, enthält die Vorstellung der semipermeablen Membran nur einen ganz speziellen Fall der allgemeinsten Elektrolytkette überhaupt. Nehmen wir einmal für den Augenblick an, wir könnten von der Wirkung der Schwere, etwaigen Strömungen und der Diffusion vollkommen abstrahieren und alle Änderungen seien stetig und fänden nur in einer einzigen Richtung – der X-Richtung – statt, – es seien beliebige Ionen vorhanden, deren Konzentration sei beliebig gegeben in einem bestimmten Momente und nur das Gesetz der elektrischen Neutralität sei in bekannter Weise annähernd erfüllt; auch das Lösungsmittel, resp. die Eigenschaften derselben änderten sich in beliebiger Weise –, dann kann man offenbar stets durch einen Grenzübergang von dieser allgemeinen Flüssigkeitskette mit lauter stetigen Änderungen zu solchen mit scharfen Grenzflächen – zu solchen mit sprungweisen Änderungen – übergehen. Würde man also die Formel der elektromotorischen Kraft für eine solche beliebige Flüssigkeitskette kennen, in dem eben definierten allgemeinsten Sinne, so würde diese den Fall scharfer Grenzflächen und Trennungsflächen nur als Spezialfall enthalten. Leider sind wir aber noch weit davon entfernt, die Formel der elektromotorischen Kraft dieser hypothetischen Kette anzugeben. Im Gegenteil, nur die Spezialfälle sind unserer Berechnung einigermaßen zugänglich, und solche Spezialfälle sind es, auf die sich die Nernst-Planckschen Formeln zunächst beziehen. Bei ihrer Begründung muß man die Voraussetzung machen, daß in ein und demselben Lösungsmittel die Ionen voll-

1) Unter polyphasischen Elektrolytketten will ich hier aber auch gewisse Kombinationen diphasischer mit einbegreifen, z. B. eine Kette, bei der Phenol und Nitro-Benzol neben Wasser als Lösungsmittel verwendet werden, wenn Phenol und Nitro-Benzol einander nicht unmittelbar berühren.

ständig dissoziiert sind, und das überhaupt nur einwertige oder n-wertige Ionen vorhanden sind. Es sind zunächst zwei möglichst einfachste Fälle, die für das Folgende in Frage kommen:

1. ein binärer einwertiger Elektrolyt in verschiedenen Konzentrationen in einem Lösungsmittel;
2. zwei gleichkonzentrierte binäre einwertige Elektrolyten in einem Lösungsmittel.

Für den ersten Fall (bei 18° C) gilt die Formel, die Potentialdifferenz

$$\pi = 0,058 \frac{u-v}{u+v} \log_{10} \frac{c_2}{c_1}$$

Für den zweiten Fall die Formel:

$$\pi = 0,058 \cdot \log_{10} \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

Beide Formeln gelten nur für ein und dasselbe Lösungsmittel, in welchem die Ionen als vollkommen dissoziiert angenommen werden. Der Fall einer plötzlichen Änderung des letzteren, der eigentlich in der semipermeablen Membran gegeben ist, — bei chemischer Gleichartigkeit der Ionen rechts und links von der Trennungsfläche aber verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit —, ist in den obigen Formeln nicht enthalten.

Nernst hat sich zuerst mit den Potentialsprüngen beschäftigt, die an der Grenzfläche verschiedener Lösungsmittel auftreten müssen und zuerst unter Benutzung der Verteilungskoeffizienten Formeln dafür angegeben. Später hat Luther sich demselben Problem zugewandt. Vor allem aber haben in den letzten Jahren Nernst und Riesenfeld¹⁾ für die Elektrophysiologie speziell wichtige Arbeiten geliefert. Ich habe in der Bearbeitung des Kapitels der »allgemeinen Physiologie der Nerven« des »Nagelschen Handbuches« diese letzteren Nernst-Riesenfeldschen Untersuchungen als Ausgangspunkt für die Abschätzung der Leistungen der semipermeablen Membranen genommen. Da sich die Drucklegung des betreffenden Abschnittes noch etwas hinauszögert und da auch von anderer Seite auf die Bedeutung der-

1) Riesenfeld, Über elektrolytische Erscheinungen und elektromotorische Kräfte an der Grenze zweier Lösungsmittel. Inaug.-Diss. Göttingen 1901. Vgl. Drudes Annalen 1902, VIII., S. 600 u. 609.

selben für physiologische (in anderen Zusammenhänge) Ionenverhältnisse veranlaßt, meine Hauptbetrie-

Erst mit den vorhin erwähnten Riesenfeld läßt sich eine semipermeable Membran in der Wirkung einer semipermeablen Membran in gewisser Beziehung definierte. Ursprünglich war die Membran eine solche, welche für das Wasser durchlässig, aber für das Wasser durch-

Beispiel: die bekannte Ferrocyanokupfer hergestellt, suchen über osmotischen Druck zucker undurchlässig, für W-

Später erst hat man die Membran auch auf solche Membranen ausgedehnt, die Ionen für die Membranen durchlässig sind. Erweiterung verdanken wir (wie oben schon erwähnt), welche Theorie²⁾ für die biologischen

1) W. Barratt u. Alfr. Cobden, Die Theorie der physikalischen Chemie. Zeitschrift für physikalische Chemie.

2) Der Begriff deckt sich nicht mit dem so definierten. Nach der Bernsteinschen Theorie des Querschnitt versehenen Muskel resp. der gewöhnliche in wässriger Lösung. In dieser Abhandlung gar nicht erwähnt. Der Potentialsprung (zur Stütze welcher [Experimentelle Nachprüfung der Theorie von Stein u. Tschermak über die Theorie des Muskelstromes. P. A. werden können) am Querschnitt sei ich den Ausdruck »Membrantheorie« gebraucht, das man an diesem Querschnitt Membranen annimmt. Man vergl. Hermanns aus seinen »weiteren Untersuchungen über Nerven« (Berlin 1868, S. 6), damals eine Reihe nicht ganz gleich-

selben für physiologische Vorgänge (wenn auch in einem ganz anderen Zusammenhange) hingewiesen wurde, so sehe ich mich veranlaßt, meine Hauptbetrachtungen schon jetzt zu publizieren.¹⁾

Erst mit den vorhin zitierten Arbeiten von Nernst und Riesenfeld läßt sich eine völlig durchsichtige Vorstellung über die Wirkung einer semipermeablen Membran gewinnen. Die semipermeable Membran ist in dem Sinne, wie wir sie hier brauchen, in gewisser Beziehung eine andere als die ursprünglich definierte. Ursprünglich verstand man unter semipermeabler Membran eine solche, welche für irgendeinen Stoff nicht, wohl aber für das Wasser durchgängig ist.

Beispiel: die bekannte Pfeffersche Tonzelle, die mit Ferrocyankupfer hergestellt, und die von Pfeffer zu seinen Versuchen über osmotischen Druck benutzt wurde. (Sie ist für Rohrzucker undurchlässig, für Wasser durchlässig.)

Später erst hat man diesen Begriff von Semipermeabilität auch auf solche Membranen ausgedehnt, in welchen einzelne Ionen für die Membranen nicht durchgängig sein sollen. Diese Erweiterung verdanken wir Ostwald, und er ist es denn auch (wie oben schon erwähnt), welcher als der Begründer der Membrantheorie²⁾ für die biologischen Ströme aufzufassen ist.

1) W. Barratt u. Alfr. Cöhn, Über Galvanotaxis vom Standpunkte der physikalischen Chemie. Zeitschr. f. allg. Physiol. 1905, Bd. 5 S. 1—9.

2) Der Begriff deckt sich nicht vollständig mit dem von Bernstein so definierten. Nach der Bernsteinschen Membrantheorie ist bei einem mit Querschnitt versehenen Muskel der Potentialsprung am Querschnitt Null resp. der gewöhnliche in wässriger Lösung. Ob dies der Fall ist, will ich in dieser Abhandlung gar nicht berühren, aber auch wenn der Hauptpotentialsprung (zur Stütze welcher Ansicht die neueren Versuche von Garten [Experimentelle Nachprüfung der Untersuchungen von Herrn Prof. Bernstein u. Tschermak über die Frage: Präexistenztheorie oder Alterationstheorie des Muskelstromes. P. A. 1904, Bd. 105 S. 291—307] ja verwandt werden können) am Querschnitt selbst stattfindet, ist es in dem Sinne, wie ich den Ausdruck »Membrantheorie« gebrauchen möchte, sehr wohl möglich, daß man an diesem Querschnitt die Entstehung einer ganzen Reihe von Membranen annimmt. Man vergegenwärtige sich die ursprüngliche Figur Hermanns aus seinen »weiteren Untersuchungen zur Physiologie der Muskeln u. Nerven« (Berlin 1868, S. 6), um zu erkennen, daß dieser Autor schon damals eine Reihe nicht ganz gleichwertiger Schichten am Querschnitt annahm.

Wir wollen uns der Ostwaldschen semipermeablen Membran nun mit Nernst-Riesefeld dadurch nähern, daß wir annehmen, es wäre die Beweglichkeit, sei es des Kations oder Anions, immer kleiner und kleiner. Wir müssen uns die Vorgänge dabei in einfachstem Falle möglichst klar zu machen suchen.

Die diphasische Flüssigkeitskette.

Fall A: „Einfache Semipermeable Membran“ zwischen zwei verschiedenen gleichkonzentrierten wässrigen Lösungen einwertiger binärer Elektrolyte.

Sie bestehe aus:

Elektrolyt 1 in Lösungsmittel 1 — Lösungsmittel 2 — Elektrolyt 2 — wiederum in Lösungsmittel 1.

Denke man sich etwa: Chlorkalium in Wasser — Phenol — Bromnatrium in Wasser. Welche elektromotorischen Kräfte treten in dieser Kombination auf?

Es sind dies im wesentlichen drei.

1. An der Grenzfläche des Mediums zwischen Elektrolyt 1 in Lösung 1 und dem 2. Lösungsmittel. Der hier vorhandene Potentialsprung hat mit Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nichts zu tun und beruht lediglich auf einem verschiedenen Teilungsverhältnis der Ionen des Elektrolyten 1, in den beiden Lösungsmitteln.

2. Die zweite elektromotorische Kraft beruht auf osmotischen Wirkungen der beiden Elektrolyten im 2. Lösungsmittel und stellt in diesem eine einfache Flüssigkeitskette (Diffusionskette) dar, auf die die Nernst-Planckschen Formeln anwendbar sind.

3. Die dritte Potentialdifferenz liegt an der Grenze des 2. Lösungsmittels gegen das 3. oder wie wir hier voraussetzen, gegen das 1. in dem Elektrolyt 2 gelöst ist, und beruht wiederum auf dem sogenannten Teilungskoeffizienten der Ionen.¹⁾

Die erste und die dritte Potentialdifferenz will ich im folgenden kurz die diphasische elektromotorische Kraft der Flüssig-

1) Von einer 4. resp. 4. und 5. Potentialdifferenz, wenn man die Kette zum Kreise schließt, sehe ich hier der Einfachheit halber ab.

keitskette nennen, indem elektromotorische Kraft die

Dadurch, daß zwei verschiedene Lösungsmittel in Anwendung kommen, sind zwei Phasen gegeben und elektrische Potentiale an der Grenzfläche zweier solcher Medien zu verdanken, also dem verschiedenen Teilungsverhältnis der Ionen, sind daher vielleicht als elektive Verteilungs- oder Selektionspotentiale zu bezeichnen, die in dem noch zu besprechenden Falle auftreten. (Siehe unten.)

Eine solche einfache Flüssigkeitskette voraussetzen, ist nun rein theoretisch, die beliebige Potentialsprünge zu liefern, die ihr fufsend den Versuch machen, die Stromströme zu liefern. Eine an sich einfachste Fall tatsächlich nicht viel mehr die weiteren in Frage kommen. So wie im einfachsten Fall schon in einem einzigen Potentialsprünge möglich erscheinen, so ist die diphasische Flüssigkeitskette

Daß ich bei Anwendung der folgenden dabei selbstverständlich voraussetzungen erfüllt, die angenommen wurden, und daß ich wohl nicht eigens hergeleitet, sondern sehr einfache Kette wollen wir besprechende Annahmen in dem so, daß einmal keine diphasische osmotischen Potentialdifferenz Unterfall zu konstruieren, bei dem der Teilungskoeffizient für alle Ionen eben die als diphasische elektrische Potentiale sprünge 1 und 3 Potentialdifferenz innerhalb d

keitskette nennen, indem dann als osmotische oder diffusions-elektromotorische Kraft die unter 2 erwähnte zu bezeichnen wäre.

Dadurch, daß zwei verschiedene nicht unbegrenzt mischbare Lösungsmittel in Anwendung kommen, sind ja (vgl. S. 570) zwei Phasen gegeben und elektromotorische Kräfte, die lediglich der Grenzfläche zweier solcher verschiedener Lösungsmittel ihr Dasein verdanken, also dem verschiedenen Teilungskoeffizienten der Ionen, sind daher vielleicht ganz zweckmäßig so zu bezeichnen. Als elektive verteilungs-elektromotorische Kräfte bezeichne ich diejenigen, die in dem noch zu bezeichnenden 3. und 4. Hauptfalle auftreten. (Siehe unter C).

Eine solche einfache diphasische Kette, wie wir sie hier voraussetzen, ist nun rein formal an sich schon geeignet, beliebige Potentialsprünge zu erklären, und man könnte allein auf ihr fußend den Versuch machen, eine Theorie der bioelektrischen Ströme zu liefern. Eine andere Frage ist es natürlich, ob dieser einfachste Fall tatsächlich irgendwie verwirklicht ist, und ob nicht viel mehr die weiteren zu besprechenden Möglichkeiten eher in Frage kommen. So viel ist aber sicher, daß wenn dieser einfachste Fall schon in einem gewissen Sinne beliebige Potentialsprünge möglich erscheinen läßt, das von der allgemeinsten polyphasischen Flüssigkeitskette in viel höherem Maße gelten muß.

Daß ich bei Anwendung der Nernst-Planckschen Formeln im folgenden dabei selbstverständlich annehme, es seien die Voraussetzungen erfüllt, die auch bei ihrer Aufstellung als erfüllt angenommen wurden, und die ich oben erwähnt habe, brauche ich wohl nicht eigens hervorzuheben. Unsere an sich schon sehr einfache Kette wollen wir nun durch zwei nacheinander zu besprechende Annahmen in zwei Unterfälle zerlegen und zwar so, daß einmal keine diphasischen und das zweite Mal keine osmotischen Potentialdifferenzen vorkommen. Um uns den ersten Unterfall zu konstruieren, brauchen wir nur anzunehmen, daß der Teilungskoeffizient für alle Ionen gleich sei. Dann fallen eben die als diphasische-elektromotorische Kräfte bezeichneten Potentialsprünge 1 und 3 hinweg, — und es bleibt nur die Potentialdifferenz innerhalb des zweiten Lösungsmittels. — Spezia-

diphasischen Flüssigkeitskette zurück. Dem erst betrachteten Fall, in welchem also nur eine osmotische elektromotorische Kraft wirksam ist, werden wir nun leicht durch Verfügung über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im Zwischen-Medium einen zweiten Unterfall gegenüberstellen, bei welchem die osmotische oder diffusionselektromotorische Kraft der Kette Null ist und einzig und allein die diphasischen elektromotorischen Kräfte wirksam sind. Wir brauchen zu diesem Zwecke nur anzunehmen, daß $u_1 \cdot C_1 + v_2 \cdot C_2 = u_2 \cdot C_1 + v_1 \cdot C_2$, sei, oder einfacher, daß $u_1 = u_2 = v_1 = v_2$, wobei C_1 und C_2 die Konzentration der Elektrolyten in dem zweiten Lösungsmittel bedeuten soll.

Es ist dann nach den Nernst-Planckschen Formeln die osmotische elektromotorische Kraft der Kombination im Innern des zweiten Lösungsmittels = 0. Auch jetzt kann, rein theoretisch gesprochen, die Kette noch jeden beliebigen, in der Elektrophysiologie beschriebenen Potentialsprung erklären.

Am anschaulichsten läßt sich das darstellen bei Benutzung der Formeln von Luther.¹⁾ Es ist nämlich:

$$\pi_A - \pi_B = \frac{(F_B^+ - F_B^-) - (F_A^+ - F_A^-)}{2E}$$

hierin bedeutet π_A das Potential der Lösung A, π_B in der zweiten Lösung. In F_A^+ und F_B^- sind die freien Energien von ein Mol des Ions von der räumlichen Konzentration 1, in der Lösung, in deren Innern und an deren Grenze das Potential 0 herrscht. E ist die Elektrizitätsmenge, welche an einem Mol-Anion oder Mol-Kation gebunden ist. Soweit es erlaubt ist, die so definierte freie Energie der Ionen in Lösungsmittel II beliebig verschieden anzunehmen von der freien Energie in der angrenzenden Lösung I, erhalten wir zunächst für die erste Grenzfläche einen beliebigen Potentialsprung, wobei dieser Potentialsprung, was besonders bemerkt werden muß, von den Konzentrationen unabhängig ist. Ein analoger Potentialsprung bei freier Verfügung über die Konstanten, dem ersten dem Sinne nach gleichgerichtet, ist an der zweiten Fläche denkbar. Wir erhalten also das Resultat: eine entsprechende (semipermeable) Membran

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie Bd. 19 S. 537.

zwischen verschiedenen Lösungsmitteln bewirkt unter Umständen eine beliebige Potentialdifferenz dieser beiden Lösungen, die nur in Verschiedenheit der Teilungskoeffizienten und nicht der Wandlungsgeschwindigkeit, d. h. nicht im osmotischen Druck im gewöhnlichen Sinne begründet ist, also einen rein diphasischen Charakter trägt. Aus diesen Spezialfällen darf man ohne weiteres schließen, daß ganz allgemein eine »semipermeable Membran in unserem Sinne zwischen zwei verschiedenen Lösungen jeden beliebigen Potentialsprung erklärt, wenn die in Betracht kommenden Konstanten willkürlich gewählt werden können.

Ehe wir weitergehen, will ich noch auf ein Prinzip aufmerksam machen, das gestattet, in ähnlicher Weise durch Schichten von sehr geringer Dicke zwischen gleichen Lösungen jeden beliebigen Potentialsprung zu konstruieren. Man braucht nämlich zu diesem Zweck nur zwei Membranen anzunehmen, die zwischen sich den Elektrolyten 2 enthalten, während auf den beiden andern Seiten derselben sich der Elektrolyt 1 befindet. Nur muß man dann die Membran II gewissermaßen umgekehrt beschaffen sein lassen, als die Membran I, so daß, um den einfachsten Fall zu nehmen, zwischen Lösung II und Lösung I durch die erste Membran der entgegengesetzte Potentialsprung erzeugt wird, wie zwischen Lösung II und Lösung I durch die zweite Membran.

Ich will diese Vorstellung die »Doppelmembran-Theorie« nennen. Nämlich auch eine solche Doppelmembran (wenn man will dreifache¹⁾ Membran) kann möglicherweise immer noch als auch gegen mikroskopische Dimensionen klein angenommen werden. Wir erhalten mit ihrer Hilfe den Satz: »Daß eine semipermeable Doppelmembran jeden bei den bioelektrischen Strömen gegebenen Potentialsprung auch dann hervorrufen kann, wenn sie beiderseits von gleichen Elektrolytlösungen bespült ist«.

1) Auf den ebenfalls sehr interessanten Fall, daß die beiden semipermeablen Membranen unmittelbar aneinandergrenzen, will ich hier nur kurz hinweisen.

Wir wollen jetzt noch noch einfacheren Fall beispielhaft zur Erklärung angezogen werden könnte, sehr beschränktem Maße wandt werden kann.

Fall B: „Einfache semipermeable Membran zwischen zwei konzentrierten Lösungen“

Haben wir rechts und links eine semipermeable Membran den gleichen Lösungen, so ist selbstverständlich den beiden so geschieden ist erst denkbar, wenn ein Potentialsprung ist. Aber auch dann fallt die Potentialsprung durch die Membran weg, Kräfte unserer Flüssigkeiten aber von entgegengesetzten sind. — Es ist also hier nicht möglich, und wir erhalten die folgende Kombination

$$\pi = \frac{u - v}{u + v}$$

Diese Formel ist es, die in seiner bekannten Abhandlung erhalten, brauche die beiden wässerigen Lösungen derselben Elektrolyten miteinander verbunden sind ableiten, deren sich Berns einfache, jetzt ins Auge gefaßt von allen vier Hauptfällen, die zur Erklärung bioelektrischer Tatsächlich ist doch keine Muskels einerseits und in

Wir wollen jetzt noch einen zweiten, in gewissem Sinne noch einfacheren Fall besprechen, der als Doppelmembran zwar weitgehend zur Erklärung tierisch-elektrischer Erscheinungen herangezogen werden könnte, als einfache Membran aber nur in sehr beschränktem Maße zur hypothetischen Erklärung verwandt werden kann.

Fall B: „Einfache semipermeable Membran“ zwischen verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten.

Haben wir rechts und links von einer einfachen semipermeablen Membran den gleichen Elektrolyten in gleicher Konzentration, so ist selbstverständlich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden so geschiedenen Flüssigkeiten nicht möglich. Das ist erst denkbar, wenn eine Konzentrationsdifferenz vorhanden ist. Aber auch dann fallen für die Rechnung bei idealen Lösungen die Potentialsprünge an den Grenzflächen der semipermeablen Membran weg, die diphasischen elektromotorischen Kräfte unserer Flüssigkeitskette, — indem sie zwar vorhanden, aber von entgegengesetzten Vorzeichen und numerisch gleich sind. — Es ist also hier eine Unterteilung in zwei Unterfälle nicht möglich, und wir erhalten als elektromotorische Kraft der Kombination

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} 0,0577 \cdot \log_{10} \cdot \frac{c_2}{c_1}.$$

Diese Formel ist es, mit der hauptsächlich Bernstein in seiner bekannten Abhandlung operierte, denn um dessen spezielle Formeln zu erhalten, braucht man nur anzunehmen, daß die beiden wässrigen Lösungen noch durch irgend eine dritte wässrige Lösung desselben Elektrolyten beliebiger Konzentration miteinander verbunden sind. Es läßt sich dann die Formel ableiten, deren sich Bernstein bediente. Aber gerade dieser einfache, jetzt ins Auge gefasste Fall ist am wenigsten geeignet von allen vier Hauptfällen, die ich zur Besprechung bringen will, zur Erklärung bioelektrischer Ströme verwandt zu werden, denn tatsächlich ist doch keine Rede davon, daß im Innern eines Muskels einerseits und in der Zwischenflüssigkeit andererseits

derselbe Elektrolyt vorhanden ist, und wenn es z. B. auch möglich wäre, dies bei anderen Gebilden anzunehmen, z. B. beim Nerven, so würde doch die Konzentrationsdifferenz, die man innen und außen postulieren müßte, um die tatsächlich beobachteten Potentialdifferenzen auch günstigsten Falles erklären zu können, viel zu bedeutend sein. Sie müßte etwa beim Nervus Olfactorius des Hechtes um das 7—8fache innen und außen von der semipermeablen Membran verschieden sein, wenn man z. B. als Elektrolyt Chlorkalium annimmt. Das widerspricht eigentlich allem, was wir über den Aschengehalt der Organe wissen, und wenn Macdonald in seinem »Injury current of nerve« die Hypothese aufstellt, das Innere des Achsenzylinders leite wie eine 2,6proz. Chlorkaliumlösung, so wird diese Angabe bei allen Bedenken erregen, die sich mit Aschen-Analysen der Organe näher beschäftigt haben. Leichter wäre es schon, mit Hilfe der Doppelmembran auch hier die Erscheinungen zu erklären, denn es könnte ja sehr wohl der ganze Raum, den diese Doppelmembran ausfüllt, von ultramikroskopischer Dicke sein, und in ultramikroskopisch dünnen Schichten würde es viel weniger Bedenken einflößen, starke Abweichungen von dem gewöhnlichen Aschengehalt der Organe zu postulieren. Selbst die so feine und von Macdonald in seinen neueren Arbeiten (auf die ich aber hier nicht näher eingehen kann) so gepriesene Methode des Kaliumnachweises von Mac Callum¹⁾ könnte hier kaum die Hypothese gefährden, wie auch die objektiven Befunde sich darstellen möchten. Der Vorteil, den hier die spezielle Formulierung der Doppelmembrantheorie bietet, erhellt ferner, wenn man bedenkt, welche minimalen stofflichen Vorgänge (ich denke hier vornehmlich an die Aktionsströme) im Innern einer solchen Doppelmembran große Effekte nach außen hervorbringen können. Man denke z. B. an Wallers Theorie der Kohlensäureproduktion bei der Tätigkeit des Nerven. Immerhin ist aber der Fall B, obschon bisher der stillschweigend meist benutzte, der am wenigsten geeignetste, die bioelektrischen Ströme im Detail zu erklären. Als Beispiel aber für die mehrphasischen

1) Journal of Physiol. 1905, Bd. 32 S. 95.

Elektrolytketten ist er ganz
der diphasischen elektromot
wohl, warum Nernst un
Studium dieses Falles bes

In den bisher betracht
nahe, anzunehmen, es sei
kannten Elektrolyte die in

Die Fälle C und D, d
daraus, wie es möglich ist,
vorhandenen, gewissermaße
der normalen Elektrolyten
einer einfachen semiperme
elektromotorische Kräfte zu

**Fall C: „Einfache semiperme
konzentrierten Lösungen eines
mit**

Denken wir uns z. B. l
einfachen Elektrolyten in V
salzlösung — angeschlossen
logische Kochsalzlösung ver
irgendeinen andern Elektro
sowohl für Na und Cl einer
neuen hypothetischen Elekt
tralen Verbindungen die gle
— aber um Mißverständnis
Kochsalz und für den hyp
der Dissoziation sei in wäss
der semipermeablen Membr
diphasischen elektromotoris
wegfallen. Während wir nu
das Kochsalz sich in der se
nicht lösen soll, soll jener l
wesentlich leichter löslich se
Verteilungskoeffizient:

• Elektrolytketten ist er ganz besonders geeignet wegen Wegfalls der diphasischen elektromotorischen Kräfte, und man versteht wohl, warum Nernst und Riesenfeld sich gerade mit dem Studium dieses Falles besonders beschäftigt haben.

In den bisher betrachteten Fällen *A* und *B* liegt es zunächst nahe, anzunehmen, es seien die gewöhnlichen auch sonst bekannten Elektrolyte die in Frage kommenden.

Die Fälle *C* und *D*, die wir jetzt besprechen wollen, sollen dartun, wie es möglich ist, mit Hilfe von in minimaler Menge vorhandenen, gewissermaßen eine Verunreinigung der Hauptmasse der normalen Elektrolyten darstellenden Ionen und vermitteltst einer einfachen semipermeablen Membran doch erhebliche elektromotorische Kräfte zu erklären.

Fall C: „Einfache semipermeable Membran“ zwischen zwei gleichkonzentrierten Lösungen eines Elektrolyten 1 auf einer Seite verunreinigt mit Elektrolyt 2.

Denken wir uns z. B. beiderseits an ein Lösungsmittel einen einfachen Elektrolyten in Wasser — z. B. physiologische Kochsalzlösung — angeschlossen, auf der einen Seite sei diese physiologische Kochsalzlösung verunreinigt in minimaler Weise durch irgendeinen andern Elektrolyten. Wir wollen annehmen, daß sowohl für Na und Cl einerseits, als auch für die Ionen des neuen hypothetischen Elektrolyten andererseits, und für die neutralen Verbindungen die gleichen Teilungskoeffizienten bestehen, — aber um Mißverständnisse zu vermeiden, — verschieden für Kochsalz und für den hypothetischen Elektrolyten. Der Grad der Dissoziation sei in wässriger Lösung und im Lösungsmittel der semipermeablen Membran ebenfalls derselbe, so daß alle diphasischen elektromotorischen Kräfte der Flüssigkeitsketten wegfallen. Während wir nun aber die Annahme machen, daß das Kochsalz sich in der semipermeablen Membran so gut wie nicht lösen soll, soll jener hypothetische Elektrolyt in ihm wesentlich leichter löslich sein. Wir nehmen also an, daß der Verteilungskoeffizient:

Konzentration des Kochsalzes in der semipermeablen Membran

Konzentration des Kochsalzes in der wässrigen Lösung

= 0; dagegen der Verteilungskoeffizient:

Konzentration des hypothetischen Elektrolyts in der semipermeablen Membran

Konzentration des hypothetischen Elektrolyts in der wässrigen Lösung

sehr groß sei. Dann ist folgendes möglich:

Wir erhalten in der Membran an der Grenze der ersten Kochsalzlösung, wo der hypothetische Elektrolyt sich befindet, eine sehr große Konzentration desselben und an der andern Seite praktisch die Konzentration Null. Es kann dann vorkommen, daß, obschon die Konzentration des Elektrolyten 2 in der Kochsalzlösung geradezu verschwindend ist, in der semipermeablen Membran selbst eine erhebliche gewöhnliche Konzentrationskette zustande kommt. Während dann also der Potentialprung zwischen den beiden Kochsalzlösungen nach den Planckschen Formeln nahezu Null ist, kann die minimale Verunreinigung und bei der Gegenwart der semipermeablen Membran einen ganz bedeutenden Wert der elektromotorischen Kraft verursachen.

Ich will die EK in diesem Hauptfalle C, bei dem es sich im Grunde genommen nur um eine osmotische oder diffusions-elektromotorische Kraft handelt, als osmotische elektive Verteilungselektromotorische Kraft einer Flüssigkeitskette bezeichnen. In diesem Falle sind nicht die beiden verschiedenen Ionen eines einzigen Elektrolyten, sondern von einem Gemenge von Elektrolyten, einer nur besonders durch einen großen Wert des Verteilungskoeffizienten ausgezeichnet. Ich muß davor warnen, jene elektromotorische Kraft mit der diphasischen elektromotorischen Kraft einer Flüssigkeitskette zu verwechseln.

Fall D: „Einfache Semipermeable Membran“ zwischen gleichkonzentriertem Elektrolyt 1 in wässriger Lösung, auf der einen Seite mit Elektrolyt 2 und auf der anderen Seite noch mit einem Elektrolyt 3 verunreinigt.

In diesem Falle können wir ähnliche Annahmen machen wie im Falle A, und indem wir, wie beim Falle C annehmen,

daß der Elektrolyt 1 so in der semipermeablen Membran, so ist auch hier denkbar, daß in dieser Kombination (die Diffusion durch die Membran) den Wert Null der Verteilungselektromotorischen Kraft eine erhebliche Potentialdifferenz eintritt.

Ich will mit diesen Möglichkeiten, die von physikalischer Seite als erschöpft ansehen. Sie sind hier die analogen der semipermeablen Membran, die sich mir beim Studium der Theorie auf Grund der Nernst-Theorie vorzugsweise aufgedrängt hat. Ich ins rechte Licht stellen die mehrphasische Flüssigkeitskette in Pflanzen vorkommenden Pflanzenzellen rein wässrige.

Wir haben oben erwähnt, daß die Ionen mit unbekanntem Wert in der Lösung beliebig angenommen werden können. Potentialdifferenzen zu erklären, gilt dies für die mehrphasische Flüssigkeitskette, kommt auch noch ein Umstand hinzu, daß in den Organen rein wässrige Flüssigkeiten hauptsächlich möglich ist, nimmt die Konzentration an den Stellen, die in ihren Poren enthalten sind, die wässrigen Lösungen beteiligten Ionen anzunehmen, daß es sich um eine bestimmten Grenze handelt, während diese Möglichkeit in den semipermeablen Membranen zu haben scheint. Ich bin mit Absicht diese

dafs der Elektrolyt 1 so gut wie gar nicht löslich sei, in der semipermeablen Membran, die Verunreinigungen aber sehr stark, so ist auch hier denkbar, dafs entweder die osmotische Kraft der Kombination (die Diffusionskette im Innern der semipermeablen Membran) den Wert Null hat, die diphasischen elektiven verteilungselektromotorischen Kräfte aber prädominieren und erhebliche Potentialdifferenzen bewirken oder auch das umgekehrte eintritt.

Ich will mit diesen vier Fällen keineswegs die Zahl der Möglichkeiten, die von physiologischer Bedeutung sein können, als erschöpft ansehen. Sie sind vorläufig die Fälle (ich begreife hier die analogen der semipermeablen Doppelmembranen mit ein), die sich mir beim Studium der hier obwaltenden Verhältnisse auf Grund der Nernst-Luther-Nernst-Riesenfeldschen Theorie vorzugsweise aufgedrängt haben. Der Hauptpunkt, den ich ins rechte Licht stellen möchte, ist lediglich der, dafs die mehrphasische Flüssigkeitskette geeigneter ist, die an Tieren und Pflanzen vorkommenden Potentialdifferenzen zu erklären, als die rein wässrige.

Wir haben oben erwähnt, dafs wenn man neue unbekannte Ionen mit unbekanntem Wanderungsgeschwindigkeiten in wässriger Lösung beliebig annimmt, man ebenfalls beliebig beobachtete Potentialdifferenzen zu erklären vermag. In weit höherem Mafse gilt dies für die mehrphasischen Flüssigkeitsketten. Namentlich kommt auch noch ein Umstand in Betracht: denkt man sich in den Organen rein wässrige Lösungen gegeben, so weit dies überhaupt möglich ist, nimmt man also etwa an, dafs die Stützsubstanzen lediglich an den elektromotorischen Vorgängen durch die in ihren Poren enthaltenen oder von ihnen absorbierten wässrigen Lösungen beteiligt sind, so macht es gewisse Schwierigkeiten anzunehmen, dafs ein bestimmtes Ion bei dem Passieren einer bestimmten Grenze eine chemische Verwandlung erleidet, während diese Möglichkeit der chemischen Umwandlung eines in den semipermeablen Membranen eindringenden Ions weit weniger Bedenken zu haben scheint (Verbindung mit dem Lösungsmittel). Ich bin mit Absicht dieser Frage der chemischen Umwandlung

bisher aus dem Wege gegangen, um die Verhältnisse nicht zu komplizieren.

Mathematisch scheint es offenbar ziemlich gleich, ob man annimmt, es habe ein Ion in einem neuen Lösungsmittel die Wanderungsgeschwindigkeit α oder es habe dieses Ion zwar dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit wie im Wasser, verwandele sich aber in ein anderes, dem die Wanderungsgeschwindigkeit α zukommt. Soweit diese Verhältnisse zutreffen, kann die Annahme einer chemischen Änderung der Ionen keine wesentlich weitere Aufklärung liefern, als wie die einfache Annahme geänderter Wanderungsgeschwindigkeit in den Lösungsmitteln selbst.

Etwas verwickelter mag es um die diphasischen elektromotorischen Kräfte in solchen Fällen stehen.

Manche Autoren nehmen heute an, daß der Ruhestrom der Organe nur in beschränktem Maße an den lebenden Zustand gebunden ist, und daß nur insofern als im Tode die Zusammensetzung der Organe und damit schließlich der semipermeablen Membran sekundär alteriert wird, der Ruhestrom gestört wird.

Waller¹⁾ betrachtet etwa 80% des Ruhestromes als Konzentrationsstrom und ca. 20% als durch Erregung bedingt, während Gotch und früher Hering und Biedermann den Demarkationsstrom als eine Art Erregungsphänomen auffassen.

Indessen hat Hering, der am meisten auch beim Ruhestrom physiologische Prozesse beteiligt sein liefs, neuerdings sich durch Garten²⁾ dahin ausgesprochen, »daß man annehmen könnte, daß die letzten Zerfallsprodukte bei der Dissimilation allein elektromotorisch wirksam wären«.

Aber auch für den Ruhestrom bleibt ein Rätsel bestehen, so physikalisch und im Bernsteinschen Sinne man auch immer die Ruhestrome auffassen will. Es ist nicht einzusehen, warum nicht ein völliger Austausch der wirksamen Ionen schon während des Lebens stattfindet. Da kann man auch nur annehmen, daß

1) Waller, Kennzeichen des Lebens. 1905, S. 189. (Übersetzt von E. P. u. R. du Bois-Reymond.)

2) Garten, Physiologie der marklosen Nerven. 1903, S. 87. Wegen Biedermanns Standpunkt vergleiche man Ergebnisse der Phys. 1903, II. Abteil., S. 173 ff.

es hier Ursachen physiologischer Art sind, die die mittlere Konzentration der Ionen während des Lebens konstant erhalten, während die Diffusionsgeschwindigkeit, die die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt, nicht von der Null abweicht, bleibt, sich der Null nähert, aber nicht sein.

Wie aber auch die Verhältnisse sein mögen, eines muß jedenfalls sein, daß die Aktionsströme sind befriedigend nicht stationär, sondern den mehr stationären Zuständen gegenüber ein Auftreten wesentlich veränderlicher, falls ganz anderer Art sind, die durch die Verbindung zwischen Lebewesen und den umgebenden Flüssigkeiten geschaffen entweder neue Zustände hervorzubringen.

In ein einfaches Schema zu bringen, ist der Stand unseres Wissens ohne Zweifel nicht möglich, aber von diesen Prozessen sind die Aktionsströme resp. verändernde absehbar, die in jedem Moment durch elektromotorischen Kräfte erzeugt werden, die jetzt in der polyphasischen Theorie anerkannt sind.

Es kann jemand den Einwand machen, daß man sagen, obwohl zugegeben werden muß, daß die Flüssigkeitskette geeigneter ist, die Erregung der tierisch- und pflanzlichen Zellen zu erklären, kann doch niemand mit der Theorie der elektromotorischen Kräfte bei der Erklärung vertreten, die Membrantheorie sei auch nichts weiter als eine Hypothese, ein ungekanntes physikalisches Phänomen.

Ich kann gegen diesen Einwand kein Argument ausfindig machen, das die bisher entwickelte Theorie

1) Höber, Zentralbl. f. Ph.

es hier Ursachen physiologischer Natur sind, die bewirken, daß die mittlere Konzentration innerhalb unserer Doppelschicht während des Lebens konstant bleibt. Denn wenn auch die Diffusionsgeschwindigkeit, die dem Quotienten aus dem Produkt der Wanderungsgeschwindigkeiten und ihrer Summe proportional bleibt, sich der Null nähert, absolut Null könnte sie doch wohl nicht sein.

Wie aber auch die Verhältnisse beim Ruhestrom gelegen sein mögen, eines muß jedenfalls betont werden: die Aktionsströme sind befriedigend nicht zu erklären, wenn man nicht außer den mehr stationären Zuständen der Zelle auch gewisse mit ihrem Auftreten wesentlich verbundene Prozesse annimmt, die jedenfalls ganz anderer Art sind als die eben erwähnten (reversiblen) der Verbindung zwischen Lösungsmittel und Jon. Diese Prozesse schaffen entweder neue Ionen oder ändern die Lösungsmittel.¹⁾

In ein einfaches Schema lassen sie sich aber bei dem heutigen Stand unseres Wissens ohne Rest nicht zwingen. Sofern man aber von diesen Prozessen als Ionen oder Lösungen schaffende resp. verändernde absehen kann, glaube ich auch, daß die Aktionsströme in jedem Momente zur Erklärung keine andern elektromotorischen Kräfte erheischen als diejenigen, die auch bis jetzt in der polyphasischen allgemeinsten Elektrolytkette als wirksam anerkannt sind.

Es kann jemand den theoretischen Anspruch erheben und sagen, obwohl zugegeben werden muß, daß die polyphasische Flüssigkeitskette geeigneter ist wie die monophasische für die Erklärung der tierisch- und pflanzlich-elektrischen Erscheinungen, so kann doch niemand mit Sicherheit sagen, daß die Ursachen elektromotorischer Kräfte bisher erschöpft sind und die Meinung vertreten, die Membrantheorie in dem Sinne wie ich sie fasse, sei auch nichts weiter als im besten Falle eine Analogie für ein ungekanntes physikalisches oder auch physiologisches Verhalten.

Ich kann gegen diesen Selbsteinwand kein entscheidendes Argument ausfindig machen, doch bedenke man, daß einmal die bisher entwickelte Theorie der polyphasischen Flüssigkeitskette

1) Höber, Zentralbl. f. Physiol. 1905, S. 390.

zur Erklärung genügt, und sodann, daß wir andere als die bisher von der Physik, resp. physikalischen Chemie aufgedeckten Ursachen für elektromotorische Kräfte nicht kennen.

Man könnte hier nun entgegneten und z. B. darauf hinweisen, daß auch schon frühere Autoren auf die Strömungsströme, Imbibitionsströme, sowie auf Ströme, die mit irgendwelchen Oberflächenänderungen zusammenhängen könnten, als mögliche Ursachen der elektromotorischen Kräfte, namentlich auch an drüsigen Organen, hingewiesen haben. Ich will durchaus nicht leugnen, daß auch die hier in Betracht kommenden Tatsachen wenigstens gelegentlich Verwendung finden könnten zur Erklärung elektro-physiologischer Ströme. Aber wahrscheinlich sind doch diese Ströme selbst in der allgemeinen Theorie der polyphasischen Elektrolytkette schon inbegriffen. So beruhen ja die Strömungsströme und Diaphragmenströme nach der Theorie von Helmholtz auf Potentialdifferenzen zwischen festem Körper und Flüssigkeit, und diese müssen doch vom Standpunkt der allgemeinen Theorie der polyphasischen Elektrolytkette aus aufgefaßt werden.

Daß ich nicht den Anspruch erhebe, mit meinen 4 Hauptfällen die hier vorkommenden Möglichkeiten schon im wesentlichen erschöpft zu haben, habe ich ja schon oben betont.

Auch will ich nicht behaupten, daß die Nernst-Riesensfeldschen Annahmen, deren Berechtigung für einfache Fälle ja nicht zu bezweifeln ist, auch für die kompliziertesten genügen, und lasse dahingestellt, ob nicht irgendeinem anderen Molekular-Phänomen noch das entsprechende Ionen-Phänomen hinzugesellen ist und eine Rolle spielt. So habe ich mich persönlich wiederholt mit folgender Idee beschäftigt:

Wir kennen kristallinische Substanzen, oder wenigstens eine Substanz — Quarz —¹⁾, die in der Richtung der Hauptachse merklich leitet, senkrecht zu ihr aber ein vollkommener Isolator ist. Man kann vermuten, daß jede feste Lösung z. B. in einem triklinen Kristall nach den verschiedenen Achsenrichtungen ver-

1) J. Curie, Compt. rend. 1886, vol. 130 p. 930. — Warburg und Tegetmeier, Wiedemanns Ann. 1887, Bd. 32 S. 442; 1888, Bd. 35 S. 455.

schiedene Wanderungsgeschwindigkeiten haben, und da tierische Gewebe wie Kristalle, so können die verschiedenen Richtungen zur Erklärung der Erscheinung heranzuziehen. Doch ist es wohl lange vielleicht keinen Beweis zu führen, als sie nicht durch geeignete Lösungen heranzuziehen.

Ich kann also nur wiederholen, daß der Standpunkt in der Auffassung der Erscheinung scheint nach dem vorläufigen Standpunkt geeignet, zur theoretischen Erklärung der bioelektrischen Ströme heranzuziehen.

Etwas eingehender müßte man sich mit der Erscheinung befassen, die vor uns liegt, und die mit Recht unter den Fachwissenschaften betrachtet werden kann.

Im Jahre 1904 hat Brünings die Ursache elektrischer Spannungen in tierischen Geweben untersucht, die er gestellt hat, ausführliche Ergebnisse seiner Arbeit sind aber bisher nicht erschienen. Unter anderem ist festgestellt, daß nach so langer Wartezeit die Erscheinung vorläufiger Mittel erreicht ist.

Brünings findet, daß die Erscheinung in Tonarten, Kohlearten, Elfenbein, Pergamentpapier, Gelatine, etc. besteht, und daß die elektromotorischen Kräfte in potentiellen Unterschieden namentlich wirksam sind (s. Brünings wörtlich²⁾): »Wenn man zwei Elektroden in Lösungen durch eine dieser Elektroden tritt in der vorher vollständig oder weniger starke elektrische Lösung bei einer verdünnten Lösung bei einer positiv gegen die konzentrierte Lösung Wirkung der sogenannten

1) Zentralbl. f. Physiol. 1904, Bd. 27 S. 100.

2) Zentralbl. f. Physiol. 1904, Bd. 27 S. 100.

Zeitschrift für Biologie. Bd. XLVII.

schiedene Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Ionen zeigen wird, und da tierische Gewebe optisch manchmal ähnlich orientiert sind wie Kristalle, so könnte man sehr wohl daran denken, die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Richtungen zur Erklärung elektromotorischer Wirksamkeit heranzuziehen. Doch sind das bloße Möglichkeiten, die so lange vielleicht keinen besonderen Wert beanspruchen können, als sie nicht durch geeignete Experimente gestützt werden.

Ich kann also nur wiederholen: der Nernst-Riesenfeldsche Standpunkt in der Auffassung semipermeabler Membranen erscheint nach dem vorläufigen Stand der Wissenschaft im Prinzip geeignet, zur theoretischen Erklärung wenigstens vorläufig aller bioelektrischen Ströme herangezogen zu werden.

Etwas eingehender muß ich mich aber mit einer Abhandlung befassen, die vor ungefähr 2 Jahren erschienen ist, und die mit Recht unter den Fachgenossen Aufsehen erregt hat.

Im Jahre 1904 hat Brünings¹⁾, wie er meinte, eine neue Ursache elektrischer Spannungsdifferenzen entdeckt. Die in Aussicht gestellte ausführlichere Mitteilung seiner Versuche ist bisher nicht erschienen. Unter diesen Umständen halte ich es für statthaft, nachdem so lange Zeit verstrichen ist, auch in die Besprechung vorläufiger Mitteilungen einzutreten.

Brünings findet, daß eine Reihe von Platten poröser Stoffe, Tonarten, Kohlearten, Elfenbein, Porzellan usw., tierische Häute, Pergamentpapier, Gelatine u. a. unter Umständen neue elektromotorische Kräfte in potentialfreien Ketten entstehen lassen. Namentlich wirksam fand er Ebenholz oder Teakholz. Er sagt wörtlich²⁾: »Wenn man zwei verschieden konzentrierte Elektrolytlösungen durch eine dieser Substanzen voneinander »trennt«, so tritt in der vorher vollständig potentialfreien Kette eine mehr oder weniger starke elektromotorische Kraft auf, derart, daß die verdünntere Lösung bei allen bisher untersuchten Elektrolyten positiv gegen die konzentriertere erscheint. Die elektromotorische Wirkung der sogenannten Substanzen ist aber äußerst verschie-

1) Zentralbl. f. Physiol. 1903, Bd. 17 S. 622.

2) Zentralbl. f. Physiol. 1903, Bd. 17 S. 622.

den: Bei Gelatine, Pergamentpapier, Porzellan, Kreide, gewissen Ton- und Kohlearten waren die Spannungen in allen Fällen, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering. Andere Stoffe gaben mittlere Werte und Eben- oder Teakholz endlich die höchsten von 0,180 Volt. Diese regelmässig wiederkehrende Verschiedenheit der Wirkung läßt sich durch tagelanges Auskochen und Auswaschen in der angrenzenden Elektrolytlösung nicht beseitigen. Auch mit Ton erhält er bis zu 0,130 Volt.

Zunächst muß man den Ergebnissen von Brünings gegenüber bemerken, daß die von Brünings erhaltenen Resultate im Prinzip schon einmal von Wüllner erhalten wurden. Wüllner wollte ursprünglich untersuchen, ob bei der Auflösung von Salzen Elektrizität entwickelt wird. Später scheint er aber seine Versuche etwas anders gedeutet zu haben. Er beschreibt dieselben in seinem Lehrbuch 1897, Bd. III, S. 532, wie folgt: »Auch verschieden konzentrierte Lösungen einer und derselben Substanz sind elektromotorisch wirksam, wie ich nachgewiesen habe (in Poggen dorfs Ann. CVI, S. 454). Ich schichtete etwa drei 1 cm hohe Glaszylinder von etwa 12 cm Durchmesser, deren unterster auf einer Kupferplatte aufgekittet war, während die beiden anderen als Boden eine Membran hatten, übereinander; die drei Zylinder wurden zunächst mit Wasser gefüllt, und dann der obere mit einer das Wasser berührenden Kupferplatte bedeckt. Die beiden Kupferplatten waren mit den Klemmen eines Galvanometers in Verbindung, und es wurde dafür gesorgt, daß bei dieser Anordnung kein Strom in der Zusammenstellung war. Wenn das erreicht war, wurde die obere Zelle abgenommen, etwas Salz auf den Boden der mittleren Zelle gestreut und sofort die obere Zelle wieder aufgesetzt. Das Galvanometer zeigte dann zunächst einen schwachen mit Fortschreiten des Lösungsvorganges wachsenden Strom an, der bei den sauren Salzen und den meisten Salzen der Schwermetalle von der konzentrierten auf der Membran liegenden zu der verdünnten Lösung ging. Allmählich trat auch Salz endosmotisch durch die Membran und kam mit der unteren Kupferplatte in Berührung, wodurch in der Regel der vorher beobachtete Strom umgekehrt wurde. Bei den neutralen Salzen

der Alkalien hatte der Strom die entgegengesetzte Richtung. Es folgt somit, daß die Zusammenstellung

$H_2O - L$ von Wasser und Lösung eine elektromotorische Kraft erzeugt.

Vermutlich gehört die Wirkung in dieselbe Kategorie.

Anscheinend spielt hier eine Rolle die Löslichkeit. Letztere möglicherweise der Wild eingesehen und deshalb einander geschichtet und nicht getrennt, aus Furcht, diese Lösung zusammen werden.

Er sagt¹⁾: »Die Anwendung von Membranen zur Trennung zweier Lösungen ist einmal weil dieselben benutzbar werden müssen, und dann weil die Kräfte von du Bois möglicherweise hätten werden können.

Aus ähnlichen Gründen hat er dieselben in seinen beiden Versuchen die elektrische Kraft der Flüssigkeiten an der Grenze ungleichartiger Lösungen (Wild²⁾) stellte direkte Versuche mit den Brüningschen.

Er sagt: »Sowohl Permeation als Osmose vollständig unzuverlässig, wirken. Man sieht diesen ganz symmetrischer Anordnung zwei Gefäßen mit Zinkvitriol, einerseits mittels amalgamierter Zinkplatte der Busssole, andererseits in verdünnter Lösung ($\frac{2}{3}\%$) gefüllte Röhren.

1) H. Wild, Über die thermodynamischen Gesetze bei den Elektrolyten. Pflügers Archiv, Bd. 1, S. 189.

2) Worm-Müller, Unter. 1869, S. 38.

der Alkalien hatte der Strom die entgegengesetzte Richtung. Es folgt somit, dafs die Zusammenstellung



eine elektromotorische Kraft liefert.«

Vermutlich gehört diese von Wüllner beobachtete Erscheinung in dieselbe Kategorie wie die von Brünings mitgeteilte.

Anscheinend spielt hier die Membran eine Rolle. Dafs dieses Letztere möglicherweise der Fall ist, hat schon vor Wüllner, Wild eingesehen und deshalb seine Flüssigkeiten lediglich übereinandergeschichtet und nicht durch tierische Membranen u. dgl. getrennt, aus Furcht, diese letzteren könnten elektromotorisch wirksam werden.

Er sagt¹⁾: »Die Anwendung poröser Tonplatten oder tierischer Membranen zur Trennung der Flüssigkeiten wurde vermieden, einmal weil dieselben bei jedem Versuche hätten gewechselt werden müssen, und dann weil sie nach den Untersuchungen von du Bois möglicherweise selbst zum Sitz elektromotorischer Kräfte hätten werden können.«

Aus ähnlichen Gründen hat nämlich du Bois-Reymond dieselben in seinen beiden Abhandlungen über die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten und über die Polarisation an der Grenze ungleichartiger Elektrolyte verworfen. Worm-Müller²⁾ stellte direkte Versuche an, die im Prinzip identisch sind mit den Brüningschen.

Er sagt: »Sowohl Pergamentpapier als tierische Blasen sind vollständig unzuverlässig, indem sie selbst elektromotorisch wirken. Man sieht diesen Einfluß sehr deutlich bei Anwendung ganz symmetrischer Anordnungen der Flüssigkeiten, z. B. bei zwei Gefäßen mit Zinkvitriollösung (1,350 spez. Gew.), die einerseits mittels amalgamierter Zinkplatten mit den Leitungsdrähten der Bussole, andererseits miteinander durch eine mit Kochsalzlösung ($\frac{2}{3}\%$) gefüllte Röhre verbunden werden; man kann diese

1) H. Wild, Über die thermoelektrischen Ströme und die Spannungsgesetze bei den Elektrolyten. Poggendorfs Ann. d. Physik 1858, Bd. 103 S. 364.

2) Worm-Müller, Untersuchungen über Flüssigkeitsketten. Leipzig 1869, S. 38.

Verbindungsrohre in jeder beliebigen Form, die eine Öffnung eng, die andere Öffnung weit usw., anwenden, es kommt kein Strom. Wenn man aber die eine Öffnung mit Schweinsblasen oder Pergamentpapier zudeckt, kommt sofort ein Strom, welcher in meinen Versuchen in der Zinkvitriollösung durch die Membran zur Kochsalzlösung ging, dessen EK bei Schweinsblase die Größe von ca. 0,01 D., bei Pergamentpapier 0,002 bis 0,003 D hatte, und mit dem Umkehren der Röhre sofort ihre Richtung änderte. Dagegen war bei Anwendung von reinem schwedischem Filtrierpapier kein Strom bemerkbar, aber da dieses dünne Papier für die Versuche viele Übelstände hat, habe ich auch dieses verworfen . . . »Ergo weg mit jeder Zwischenwand!«

Im Gegensatz zu diesen Angaben Worm-Müllers fand später Paschen, daß sich absolut keine Beeinflussung auf den Potentialwert einer Kette feststellen läßt, indem er tierische Blasen als Begrenzungsmittel der Lösungen verschiedener Elektrolyte benutzte.

1873 hat Grünhagen¹⁾ allerlei Ströme gesehen und untersucht, die an porösen Tonzylindern etc., auftreten können, und die er mit der Imbibition dieser Teile in Zusammenhang bringt. Endlich gehören hierher die analogen Beobachtungen Kunkels²⁾.

Man sieht aus allen diesen Angaben, daß die Beobachtungen Brünings prinzipiell nicht so neu sind, als der Autor glaubte. Neu ist nur die bedeutende Stärke der beobachteten Erscheinungen am Eben- und Teakholz. Für Ebenholz konnte ich die Angaben von Brünings an Bechern aus solchem im allgemeinen bestätigen. Ich glaube aber, daß diese Beobachtungen sich vollständig zurückführen lassen auf den Typus der allgemeinen Flüssigkeitsketten überhaupt. Daß wenn die Wand überhaupt nicht porös wäre, die elektromotorische Kraft einer solchen Kette sehr bedeutend werden könnte, folgt aus dem Vorhergehenden und wird namentlich aus dem Verhalten der später zu besprechenden Glasketten klar. Die Poren haben

1) Grünhagen, Die elektromotorischen Wirkungen der Gewebe. Berlin 1873.

2) Kunkel, Pflügers Archiv Bd. 25 S. 343.

lediglich die Wirkung von zentrierte Lösung — Pore von dieser gesamtelektrom wird, das hängt im wesentlichen in den Poren ein Tonsubstanz andererseits Widerstand in den Poren Kette nach außen abgelei

Ich bin diesem Ged es ergibt sich, worauf möchte, daß sowohl die als auch die von Brünin Annahme in guter Überei

Ich halte also nicht Brünings die Annahme wendig macht, von der nichts zu berichten wußtentialsprüngen zwischen Flüssigkeiten in denselb über Strömungsströme, ele zu werden pflegt.

Die in dem vorherge retischen Anschauungen, sätzen der physikalischen Berücksichtigung der Bed an sich einen genügende da jeder Schritt, der d schwierigen Gebiete zu fö werden muß. Ich glaub sollen, sondern auch e tragenen begeben zu n nächst nicht an tierische sondern von der Vorstellu

lediglich die Wirkung von Nebenschlüssen für die Kette: Konzentrierte Lösung — Porensubstanz — und Wasser. Wie viel von dieser gesamtelektromotorischen Kraft nach aussen wirksam wird, das hängt im wesentlichen von den Widerstandsverhältnissen in den Poren einerseits und in dem Holzkörper oder Tonsubstanz andererseits ab. Je gröfser im allgemeinen der Widerstand in den Poren, um so mehr wird von einer solchen Kette nach aussen abgeleitet werden können.

Ich bin diesem Gedanken noch näher nachgegangen und es ergibt sich, worauf ich aber hier nicht näher eingehen möchte, dafs sowohl die von mir selbst beobachteten Tatsachen als auch die von Brünings mitgeteilten mit der hier skizzierten Annahme in guter Übereinstimmung sich befinden.

Ich halte also nicht dafür, dafs die Beobachtungen von Brünings die Annahme neuer elektromotorischer Kräfte notwendig macht, von der die Physik, resp. physikalische Chemie nichts zu berichten wufste. Ich betone nochmals, dafs mit Potentialsprüngen zwischen der Wand poröser Körper und den Flüssigkeiten in denselben, seit der Theorie von Helmholtz über Strömungsströme, elektrische Endosmose etc., stets gerechnet zu werden pflegt.

II. Teil.

Die in dem vorhergehenden Abschnitt niedergelegten theoretischen Anschauungen, die einfache Konsequenzen von Lehrsätzen der physikalischen Chemie sind, dargestellt mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Elektrophysiologen, würden an sich einen genügenden Grund für eine Publikation abgeben, da jeder Schritt, der die Präzision und Klarheit auf diesem schwierigen Gebiete zu fördern geeignet ist, willkommen geheifsen werden mufs. Ich glaube dabei aber nicht stehen bleiben zu sollen, sondern auch einige Versuche zur Stütze des Vorgetragenen beigeben zu müssen. Diese Versuche habe ich zunächst nicht an tierischen oder pflanzlichen Organen angestellt, sondern von der Vorstellung ausgehend, dafs es vorläufig wichtiger

ist, die physikalisch-chemische Seite aufzuklären, mich dieser zugewendet. Aus den neueren Versuchen von Höber geht ja hervor, daß eine erste Wirkung irgendwelcher, auch neutraler Salze, wahrscheinlich fast immer eine Veränderung der in Frage kommenden semipermeablen Membran bedingt, während eine solche tiefgehende Veränderung durch verschiedene Elektrolyte im Gebiete des Reinphysikalischen nicht so zu besorgen ist.

Ich habe also einige Ketten konstruiert, im allgemeinen nach Art der Nernst-Riesefeldschen, und ihre elektromotorische Kraft gemessen.

Bemerkungen zur Methodik.

Am besten würde wohl für solche Zwecke das empfindliche Quadrant-Elektrometer (von Dolezalek) sein, da dies dann noch zuverlässige Angaben macht, wenn die Ketten infolge der Widerstände auch mit den besten heutigen galvanometrischen Methoden nicht mehr zu messen sind. Es zeigt sich nämlich ganz im allgemeinen, daß bei dem Bestreben möglichst verschiedenartige solcher semipermeabler Membranen der Untersuchung zu unterziehen, man gerade dann, wenn das Interesse groß wird, in dem ungeheuren Widerstand der meisten nicht wässerigen Lösungen das größte Hindernis findet.

Ein gutes Kapillarelektrometer ist vielleicht das zweitbeste geeignetste Instrument. Doch ist bei einzelnen der unten zu bezeichnenden Ketten auch hier nicht der volle Ausschlag zu erzielen, der der elektromotorischen Kraft der Kombination zukommt, indem die wenn auch immerhin geringe freiwillige Depolarisation des Kapillarelektrometers (ich lasse ganz dahingestellt wodurch dieselbe bedingt ist) die volle Ladung desselben nicht zustandekommen läßt. Immerhin kann man in solchen Fällen versuchen, die Kette zu kompensieren und zusehen, ob nach längerer Zeit ein Steigen oder Fallen des Kapillarelektrometers zu bemerken ist. Bis zu Widerständen von 1000 Megohm hinauf ist es auch so noch möglich, bequem auf Millivolt die elektromotorische Kraft der Ketten zu bestimmen.¹⁾

1) Ich beabsichtige keineswegs mit dieser Bemerkung eine obere Grenze festzulegen.

Unter allen Umständen auch auf galvanometrische Kompensation die elektronische. Das kann unter Umständen

So verfüge ich über ein von Edelmann, das bei 1 Ampere zeigt, und das bei $5 \cdot 10^{-7}$ Ohm noch bequemer. In einigen Fällen, die mit dem d'Arsonval-Galvanometer für direkten Messungen verwechsellösungsschlag unter Umständen eintreten kann, ist im Fall gegeben, in dem man die thovensche Saitengalvanometrie so empfindlich eingeschlagen des Fadens wertschätzenswertes, geeignete sagen, daß ich mit Hilfe der elektromotorischen Kraft von Galvanometrisch gemessen

Durch einen Kunstgriff gewöhnlichen Deprezd'Arsonval 100—1000 Megohm Widerstand zu messen und besonders mit Hilfe des Einthovenschen Kunstgriff besteht darin, das Galvanometer wirken (Widerstand ca. 20 000 Megohm) langem Warten (bei einer Ladung noch nicht in ein d'Arsonval-Galvanometer entlädt. Auch hier kann man die elektromotorische Kraft suchen, Ausschlag zu Null zu machen, andere übergehen zu lassen kann man so mit einer

Unter allen Umständen erscheint es aber wünschenswert, auch auf galvanometrischem Wege unter gewöhnlicher Art der Kompensation die elektromotorische Kraft der Kette zu messen. Das kann unter Umständen zunächst direkt geschehen.

So verfüge ich über ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer von Edelmann, das bei 1 m Skalenabstand ca. $5 \cdot 10^{-10}$ Ampere zeigt, und das daher Ketten mit einem Widerstand von $5 \cdot 10^{-7}$ Ohm noch bequem auf Millivolt zu messen gestattet. In einigen Fällen, die unten beschrieben werden, war aber das d'Arsonval-Galvanometer überhaupt nicht mehr ausreichend, zu direkten Messungen verwendet zu werden, wenn auch ein Ausschlag unter Umständen eben erkennbar war. Hier war nun ein Fall gegeben, in dem man erwarten konnte, daß z. B. das Einthovensche Saitengalvanometer, das bei 1000facher Vergrößerung so empfindlich eingestellt werden kann, daß 1 mm Ausschlag des Fadens weniger als 10^{-11} Amp. entspricht, ein schätzenswertes, geeignetes Instrument ist, und kann ich wohl sagen, daß ich mit Hilfe desselben zum ersten Male die elektromotorische Kraft von Glasketten bei gewöhnlicher Temperatur galvanometrisch gemessen habe.

Durch einen Kunstgriff indessen gelingt es, auch mit einem gewöhnlichen Deprez-d'Arsonval-Galvanometer Ketten von 100—1000 Megohm Widerstand annähernd auf Millivolt genau zu messen und besonders elegant ist dies auf demselben Wege mit Hilfe des Einthovenschen Galvanometers möglich. Der Kunstgriff besteht darin, daß man die Kette nicht direkt auf das Galvanometer wirken läßt, sondern ein Präzisions-Mikrofarad (Widerstand ca. 20000 Megohm) damit lädt und nach entsprechend langem Warten (bei einer meiner Ketten wurde die maximale Ladung noch nicht in einer halben Stunde erreicht) durch das d'Arsonval-Galvanometer oder das Einthoven-Galvanometer entlädt. Auch hier kann man kompensieren und diejenige elektromotorische Kraft suchen, die gerade hinreicht, den ballistischen Ausschlag zu Null zu machen, resp. von der einen Seite auf die andere übergehen zu lassen. Die unten erwähnten Glasketten kann man so mit einem gewöhnlichen d'Arsonval-Galvano-

meter ganz gut messen. Bequem gestaltet sich aber diese Messung mit dem Einthovenschen Instrument. Natürlich sind einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Ganz selbstverständlich ist: hochgradigste Isolierung. Ich pflege alle meine Ketten auf Paraffin zu setzen. Da wo längere Leitungen nicht umgangen werden können, sind dieselben mindestens durch Hartgummi oder durch Hartgunmi und Bernstein isoliert. Es sind dies ja Dinge, die eigentlich selbstverständlich sind, gegen die aber noch sehr vielfach gesündigt wird. Die Präzisionsmikrofarade zeigen unter Umständen von früheren Ladungen her Rückstandsbildungen und laden sich bei längerem Offenstehen scheinbar von selbst. Man muß durch Kontrollversuche dafür sorgen, hierdurch nicht getäuscht zu werden. Beim d'Arsonval-Galvanometer ist diese Gefahr überhaupt nicht groß, — beim Einthoven-Galvanometer indessen mit seiner großen Coulomb-Empfindlichkeit können dadurch Täuschungen veranlaßt werden. Auch muß man beachten, daß die Glasketten an sich schon Kondensatoren darstellen, — wurde doch Giese allein gerade durch das Studium an der Rückstandsbildung Leidener-Flaschen zu ihrer Konstruktion geführt. Unter Umständen genügt diese Kondensatorwirkung an sich, die elektromotorische Kraft einer solchen Kette auf dem angedeuteten Wege zu messen. Wenn es sich aber um die sichere Entscheidung zwischen einzelnen Millivolts handelt, ist es zweckmäßiger, noch eine größere Kapazität in den Stromkreis aufzunehmen. Aus naheliegenden Gründen empfiehlt es sich nicht, die volle Ladung eines Mikrofarads durch eine solche Flüssigkeitskette unmittelbar durch das Saitengalvanometer zu leiten, da man unter Umständen den Faden damit gefährden kann. Man lege entweder einen Shunt vor das Galvanometer, oder wenigstens einen größeren Widerstand (einige 100 000 Ohm) in den Kreis desselben. Erst wenn der Punkt der genauen Kompensation ziemlich erreicht ist, lasse man Shunt oder Widerstand weg. Die Überlegenheit des Saitengalvanometers gegenüber dem d'Arsonvalgalvanometer zeigt sich bei diesen Versuchen nament-

lich auch darin, daß man die Kraft in wesentlich kürzerer

Ich will nun einige de

Versuch

Stellt man irgendwie eine Flüssigkeitskette her und so Lösungen ein, so bekommt elektromotorische Kraft.

Die elektromotorischen suchen um so stärker, je größer der beiden Lösungen sind, ist, im allgemeinen also auch destilliertes Wasser verwendet. fähigkeitswasser habe ich r

So ergab mir die Kette und Phenol — Phenol gesättigt mit Wasser. Phenol gesättigt mit Wasser gesättigt mit Pikrinmotorische Kraft von 56 Millivolts in Phenol.

Nach diesen und ähnlichen den Nernst-Riesenfeld zum Studium der Glaskette als Elektrolyt Glas zwischen Interesse beanspruchen.

Schon Ritter²⁾ hat Säulen zu konstruieren. absolut trockenem Glase erhalten. Von den folgenden

1) Die Temperatur betrug teil vermerkt ist, 17–20° C.

2) Neue Versuche über S. 831–820. — Physikisch-chem

lich auch darin, dafs man die Bestimmung der elektromotorischen Kraft in wesentlich kürzerer Zeit ausführen kann.

Ich will nun einige derartige Ergebnisse kurz besprechen.¹⁾

Versuche mit Phenolketten.

Stellt man irgendwie eine symmetrische und daher stromlose Flüssigkeitskette her und schaltet an irgend einer Stelle Phenollösungen ein, so bekommt man im allgemeinen eine mefsbare elektromotorische Kraft.

Die elektromotorischen Kräfte erscheinen in analogen Versuchen um so stärker, je gröfser die Konzentrationsunterschiede der beiden Lösungen sind, zwischen die das Phenol eingeschoben ist, im allgemeinen also am stärksten, wenn man gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet. (Mit diesem, nicht mit Leitfähigkeitswasser habe ich meine Versuche angestellt).

So ergab mir die Kette: Wasser gesättigt mit Pikrinsäure und Phenol — Phenol gesättigt mit Pikrinsäure und Wasser — Phenol gesättigt mit Wasser — Wasser gesättigt mit Phenol — Wasser gesättigt mit Pikrinsäure und Phenol —, eine elektromotorische Kraft von 56 Millivolt. Der Strom ging vom Wasser ins Phenol.

Glasketten.

Nach diesen und ähnlichen Versuchen an Phenol, die sich den Nernst-Riesenfeldschen näher anschlossen, ging ich zum Studium der Glasketten über, d. h. also Ketten, in denen als Elektrolyt Glas zwischengeschoben ist, welche ein vielfaches Interesse beanspruchen.

Schon Ritter²⁾ hat versucht, mit Hilfe von Glas Voltasche Säulen zu konstruieren. Er kam zu dem Schlusse, dafs es mit absolut trockenem Glase nicht möglich sei, eine solche Kette zu erhalten. Von den folgenden Autoren nenne ich die Unter-

1) Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen, sofern nicht das Gegenteil vermerkt ist, 17—20° C.

2) Neue Versuche über den Galvanismus. Reichsanzeiger 1802, Nr. 66, S. 831—820. — Physisch-chemische Abhandlungen Bd. 2 S. 275.

suchungen von H. Buff¹⁾ und namentlich Beetz²⁾ über die Leitfähigkeit des Glases. Letzterer stellte fest, daß anfangs infolge Oberflächenfeuchtigkeit das Glas leitet, beim Erwärmen zu einem praktischen Nichtleiter wird, um dann bei hoher Temperatur (ca. 200⁰) eine für seine Methode merkliche Leitfähigkeit anzunehmen. Thomson³⁾ konstruierte die erste Glaskette, bei welcher die Oberflächenleitung des Glases ausgeschlossen war und in der Tat das Glas als einziger Elektrolyt wirkte: eine Batterie, die schon unter 50⁰ C im Quadrantelektrometer Wirkungen zu zeigen vermochte, — beim Erhitzen werden diese stärker. Für höher erhitztes Glas sind solche Batterien in neuerer Zeit im Warburgschen Laboratorium von Georg Meyer⁴⁾ sehr eingehend untersucht worden.

Georg Meyer untersuchte nämlich die Konzentrationsketten des bei ungefähr 200⁰ erhitzten Glasgefäßes, wenn es außen und innen von Natriumamalgam von verschiedenen Konzentrationen umgeben ist. Gelegentlich versuchte er auch eine solche Kette bei 100⁰. Von den Experimenten Warburgs selbst sei hier die Tatsache hervorgehoben, daß es gelingt, das Natrium des Glases durch Lithium zu ersetzen, wenn man es bei hoher Temperatur durch einen hinreichend starken Strom das Glas zu passieren zwingt. Nach Warburg ist Glas ein Lösungsmittel aus Kieselsäure, das kieselsaures Natrium als Elektrolyt gelöst enthält. Dabei wandern aber praktisch nur die Natrium-Jonen. Wenn diese Auffassung Warburgs richtig wäre, hätten wir den idealen Fall einer für Anionen undurchlässigen semipermeablen Membran. Diese Beobachtungen und Bemerkungen Warburgs waren für mich ein Grund mehr, mich persönlich mit Glasketten zu beschäftigen. Wie schon im vorhergehenden bemerkt, war es Giese, der beim Studium der Rückstandsbildung in Leidener-

1) Über die elektrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases. *Annalen d. Chemie* 1854, S. 257.

2) Über die Leitungsfähigkeit des Glases für Elektrizität und Wärme. *Ann. d. Physik* 1874, Jubelbd. S. 23.

3) Electrolytic Conduction in Solids. First Example. Hot Glass. *Proc. of the Roy. Soc.* Vol. XXIII., 1874 Nr. 156. 1875 Nr. 10.

4) Wiedemanns *Ann.* 1890, Bd. 40 S. 244.

Von
Flaschen die Beobachtung n
so gutes Leitungsvermögen
möglichst, bei gewöhnlicher
Glas als Zwischenschicht zu
seiner »Farady-Lecture
solchen Glaselementes beschränkt
unzweckmäßig, die darauf
bringen.¹⁾

S. 273: »Nun entsteht die
ziehungen zwischen Elektrizität
die wir aus dem Mechanismus
nur auf diejenige Klasse von
die wir als Elektrolyte kennen
handelt, einen hinreichend
zubringen, so daß man ge
Produkte zur Konstatierung
kann, ohne doch zu viel
zeugen, so müssen wir un
die dem elektrischen Stre
stand entgegensetzen. Ab
stande, wo die Bewegung
wird und wir vielleicht Hu
um erkennbare Spuren d
könnte doch der Vorgang
allen seinen wesentlichen M
wir die allergrößten Versch
verschiedenen Flüssigkeiten
bis zum destillierten Wass
wir den Durchgang des Str
meter erkennen. Wenn w
und ähnlichen Substanzen
unbewegt. Dennoch kan
teren Flüssigkeiten ein

1) H. v. Helmholtz,
Entwicklung von Faradys Idee
Gedächtnisfeier, gehalten vor d.

Flaschen die Beobachtung machte, daß manche Glassorten ein so gutes Leitungsvermögen zeigen, daß ihre Leitfähigkeit es ermöglicht, bei gewöhnlicher Temperatur Daniell-Elemente mit Glas als Zwischenschicht zu konstruieren. Helmholtz hat in seiner »Farady-Lecture« die näheren Eigenschaften eines solchen Glaselementes beschrieben und ist es vielleicht nicht unzweckmäßig, die darauf bezügliche Stelle zum Abdruck zu bringen.¹⁾

S. 273: »Nun entsteht die Frage, ob die eben besprochenen Beziehungen zwischen Elektrizität und chemischer Zusammensetzung, die wir aus dem Mechanismus der Elektrolyse hergeleitet haben, nur auf diejenige Klasse von Verbindungen einzuschränken sind, die wir als Elektrolyte kennen, oder nicht. Wenn es sich darum handelt, einen hinreichend starken galvanischen Strom hervorzubringen, so daß man genügende Mengen der elektrolytischen Produkte zur Konstatierung ihrer chemischen Natur ansammeln kann, ohne doch zu viel Wärme in den Elektrolyten zu erzeugen, so müssen wir uns auf solche Substanzen beschränken, die dem elektrischen Strom keinen zu großen Leitungswiderstand entgegensetzen. Aber selbst bei dem allergrößten Widerstande, wo die Bewegung der Ionen außerordentlich langsam wird und wir vielleicht Hunderte von Jahren brauchen würden, um erkennbare Spuren der Zersetzungsprodukte zu sammeln, könnte doch der Vorgang der elektrolytischen Zersetzung mit allen seinen wesentlichen Merkmalen bestehen. In der Tat finden wir die allergrößten Verschiedenheiten des Leitungsvermögens in verschiedenen Flüssigkeiten. Für eine große Zahl derselben (S. 298), bis zum destillierten Wasser und reinen Alkohol hinab, können wir den Durchgang des Stromes mit einem empfindlichen Galvanometer erkennen. Wenn wir uns aber zum Terpentinöl, Benzin und ähnlichen Substanzen wenden, so bleibt das Galvanometer unbewegt. Dennoch kann man erkennen, daß auch die letzteren Flüssigkeiten ein erkennbares Leitungsvermögen haben.

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden. Bd. II. Die neuere Entwicklung von Faradys Ideen über Elektrizität. Vortrag zu Faradys Gedächtnisfeier, gehalten vor d. chem. Ges. zu London am 5. April 1881.

Wenn man einen elektrisierten Konduktor mit einer von zwei Elektroden verbindet, die in Terpentinöl stehen und die andere mit der Erde, so erkennt man deutlich, daß der Leiter durch die Berührung mit dem Öl schneller seine Elektrizität verliert, als wenn zwischen den beiden Elektroden nur Luft wäre.

»Auch in diesem Falle dürfen wir die zurückbleibende Polarisation der Elektroden als ein Kennzeichen vorausgegangener Elektrolyse betrachten. Wenn man auf zwei homogene Platin-elektroden in Terpentinöl eine Batterie von 8 Daniell 24 Stunden wirken läßt, dann die Batterie wegnimmt und die Elektroden mit einem Quadrantelektrometer verbindet, so wird man finden, daß die beiden Platinflächen sich nicht mehr gleich verhalten, sondern Sitz einer elektromotorischen Kraft geworden sind, welche die Nadel des Elektrometers ablenkt. Die Größe dieser Polarisationskraft ist in einigen Beispielen von Herrn Picker im Berliner physikalischen Universitätslaboratorium bestimmt worden. Er hat z. B. gefunden, daß das Maximum der Polarisation im Alkohol um so kleiner ist, je weniger Wasser er enthält, und daß es im reinsten Alkohol, Äther und Terpentinöl ungefähr 0,3 Daniell, im Benzin aber 0,8 Daniell beträgt.

»Ein anderes noch empfindlicheres Kennzeichen elektrolytischer Leitung besteht darin, daß Elektrolyte, zwischen zwei verschiedene Metalle als Elektroden gebracht, auch ohne alle Temperaturdifferenzen elektromotorische Kräfte hervorrufen. Dies geschieht niemals bei der Verbindung bloß metallischer Leiter von gleicher Temperatur, überhaupt nicht bei Verbindung solcher Leiter, welche die Elektrizität leiten, ohne dadurch zersetzt zu werden. Zur Hervorrufung solcher elektromotorischer Kräfte können aber selbst eine große Menge fester Verbindungen dienen, obgleich sehr wenige unter ihnen hinreichend gut leiten, um dies am Galvanometer zu erkennen und auch diese wenigen meist nur bei Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt ziemlich nahe liegen. Ich will nur an Zambonis Säule erinnern, in der trockene Papierblättchen zwischen dünnsten Metallblättern eingeschaltet sind. Wenn man die Verbindung hinreichend lange (S. 299)

bestehen läßt, so bewirken Schwefel, also die besten Isolatoren genau dasselbe. Es ist fast empfindlicher als das des empfindlichen Elektrometers. Die Ladung durch die Isolierung des Apparates zu schützen.

»In den hier erwähnten Fällen man allenfalls noch den Verdacht, daß an dem isolierenden dünnen Schicht Feuchtigkeit auf der Oberfläche haften, und daß die elektrolytischen Leiter bilden. Ich deshalb hier diese kleine Zelle (Fig. 20) zeigen, von Hrn. Wiedemanns Ann. Bd. 9 beschrieben, in welcher diese Zelle geschlossen ist, und Glas als Leiter funktioniert. Die Zelle enthält Kupfervitriol, welche ein unten galvanisch erreicht. Der umgebende Äther von Zinkvitriol und etwas ein zweiter eingeschmolzenes *c* und *d* haben zur Einfüllung sind nachher zugeschmolzen kommen hermetisch verschlossen vollkommen voneinander ganz symmetrisch gebildet; Glasfläche in Berührung, die Am Elektrometer geprüft, selbe Verhalten wie ein Da Widerstand sehr groß ist, können, wenn die Scheidungstischer Leiter in Betracht wand würde die Wirkung Polarisation gänzlich aufheben.

bestehen läßt, so bewirken selbst Glas, Harz, Schellack, Paraffin, Schwefel, also die besten Isolatoren, die wir überhaupt kennen, genau dasselbe. Es ist fast unmöglich, die Quadranten eines empfindlichen Elektrometers vor dieser langsam auftretenden Ladung durch die isolierenden Stützen des Apparates zu schützen.

»In den hier erwähnten Fällen könnte man allenfalls noch den Verdacht hegen, daß an dem isolierenden Körper eine dünne Schicht Feuchtigkeit längs seiner Oberfläche haften, und daß diese den elektrolytischen Leiter bilde. Ich will Ihnen deshalb hier diese kleine Daniellsche Zelle (Fig. 20) zeigen, von Hrn. Dr. Giese (Wiedemanns Ann. Bd. 9 S. 205) konstruiert, in welcher diese Deutung ausgeschlossen ist, und Glas als elektrolytischer Leiter funktioniert. Die innere Abteilung enthält Kupfervitriollösung, in

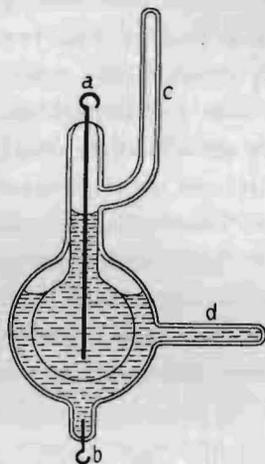


Fig. 20.

welche ein unten galvanisch verkupfelter Platindraht *a* hineinreicht. Der umgebende äußere Hohlraum enthält eine Lösung von Zinkvitriol und etwas Zinkamalgam, in welches letztere ein zweiter eingeschmolzener Platindraht *b* reicht. Die Röhren *c* und *d* haben zur Einfüllung der Flüssigkeiten gedient und sind nachher zugeschmolzen, so daß beide Flüssigkeiten vollkommen hermetisch verschlossen und durch die innere Glaswand vollkommen voneinander getrennt sind. Außen sind beide Pole ganz symmetrisch gebildet; mit der Luft ist nur eine geschlossene Glasfläche in Berührung, durch welche zwei Platindrähte treten. Am Elektrometer geprüft, zeigt der kleine Apparat genau dasselbe Verhalten wie ein Daniellsches Element, dessen Leitungswiderstand sehr groß ist, und dies würde nicht der Fall sein können, wenn die Scheidewand aus Glas nicht als elektrolytischer Leiter in Betracht käme; denn eine metallische Scheidewand würde die Wirkung einer solchen Zelle durch ihre Polarisation gänzlich aufheben.«

(S. 276): »Diese Tatsachen zeigen also, daß elektrolytische Leitung durchaus nicht auf Salzlösungen und verdünnte Säuren beschränkt ist. Es wird indessen noch manche mühsame Untersuchung durchgeführt werden müssen, ehe man mit Bestimmtheit angeben kann, wie weit diese Art der Leitung verbreitet ist, und welches die Ionen in den verschiedenen Substanzen sind; darauf kann ich Ihnen heute noch keine positive Antwort geben. Mir kam es hier nur darauf an, Sie daran zu erinnern, daß die Fähigkeit eines Stoffes, durch elektrische Strömung zersetzt zu werden, durchaus nicht notwendig mit einem kleinen Widerstande gegen den Durchgang der Elektrizität verbunden ist. Die Substanzen mit gutem Leitungsvermögen bieten uns allerdings viel bequemere Bedingungen zum Studium dieser Vorgänge; was wir aber aus ihnen lernen, brauchen wir durchaus nicht auf die gewöhnlich gebrauchten elektrolytischen Flüssigkeiten zu beschränken.«

Solche Glasketten suchte ich mir nun herzustellen, bei denen aber das Glas in möglichst einfacher Weise die Rolle der semipermeablen Membran spielen sollte. Zu diesem Zwecke liefs ich mir aus gewöhnlichem Glase dünne Kolben von 6—10 cm Durchmesser blasen. Es gelang stellenweise bis unter $\frac{2}{100}$ mm Dicke in solchen Kolben herunterzukommen. Wenn man einen solchen Kolben frisch geblasen oder wenigstens frisch gereinigt untersucht, indem man ihn außen und innen mit physiologischer Kochsalzlösung ableitet, so findet man manchmal nicht unerhebliche Potentialdifferenzen. Sie zeigen, daß eine solche Glaswandung an sich schon den Charakter einer Kette haben kann. Potentialdifferenzen von 10—20 M Volt sind überhaupt nichts ungewöhnliches. Sie können aber auch in dem scheinbar gereinigten Kolben 100 M Volt ohne erkennbaren äußeren Grund betragen.¹⁾ Vielleicht sind sie unter Umständen noch höher. Ob aber eine solche Differenz besteht oder nicht, stets tritt eine eindeutige Änderung der Potentialdifferenz zwischen innen und außen auf, wenn man in das äußere Gefäß verdünnte Schwefelsäure

1) Nach Beobachtung an einem Kolben. Nach wiederholter gründlicher Reinigung sank diese Differenz erheblich.

gibt. So erhielt ich in einer Kette herstellte:

Physiologische Kochsalzlösung — physiologische Kochsalzlösung
Glas — physiologische Kochsalzlösung
ein Unterschied in der Potentialdifferenz
mit physiologischer Kochsalzlösung
dem Sinne, daß der Strom

Ich hatte einen Kolben mit einer Potentialdifferenz zwischen innen und außen. Jetzt folgende Kette her:

Zink in Zinksulfat —
plus ca. $\frac{1}{100}$ n Schwefelsäurelösung — Zink in Zinksulfat

Wäre die Glaswandung nicht da, wie auch die erste, Stromleitung, erstaunt, als ich eine elektromotorische Potentialdifferenz konstatieren konnte. (Strömung) entfernte die Säure wieder. Kochsalzlösung, nachdem die Potentialdifferenz minimal.

Es scheint also, als wenn auf einer Seite genügt, im Vorkommenden elektromotorische Kräfte an der Glaswandung. Schwefelsäure wirkt so, so sind diese Ketten nicht immer kurzgeschlossen stehen ließen den selben Wert. Ich will nicht sagen, daß die Kette einen der oben erwähnten

Immerhin sieht man an den hergestellten erheblichen elektromotorischen Kräfte. Elektrolytketten tatsächlich. Außen zur 0,6 proz. Kochsalzlösung und innen Natronlauge. Die elektromotorische Kraft der Kette ist die physiologischer Kochsalzlösung

gibt. So erhielt ich in einem ersten Versuch, als ich folgende Kette herstellte:

Physiologische Kochsalzlösung — $\frac{1}{10}$ n Schwefelsäure —
Glas — physiologische Kochsalzlösung —

ein Unterschied in der Potentialdifferenz gegen Ableitung mit physiologischer Kochsalzlösung allein, von 230 M. Volt, in dem Sinne, daß der Strom von der Säure ins Glas geht.

Ich hatte einen Kolben, der nur eine geringfügige Potentialdifferenz zwischen innen und außen ergab. Ich stellte mir jetzt folgende Kette her:

Zink in Zinksulfat — 0,6 proz. Kochsalzlösung — dieselbe plus ca. $\frac{1}{100}$ n Schwefelsäure — Glaswand — 0,6 proz. Kochsalzlösung — Zink in Zinksulfat.

Wäre die Glaswand nicht da gewesen, so hätte diese Kette, wie auch die erste, stromlos sein müssen. Ich war nicht wenig erstaunt, als ich eine elektromotorische Kraft von ca. 190 MVolt konstatieren konnte. (Strom von der Säure ins Glas). Ich entfernte die Säure wieder und ersetzte sie durch physiologische Kochsalzlösung, nachdem ich den Kolben gewaschen hatte. Potentialdifferenz minimal.

Es scheint also, als ob eine ganz minimale Säuerung der einen Seite genügt, im Verhältnis zu den in der Physiologie vorkommenden elektromotorischen Kräften große elektromotorische Kräfte an der Glaswand zu wecken. Nicht nur die Schwefelsäure wirkt so, sondern auch die Essigsäure. Allerdings sind diese Ketten nicht immer konstant. Als ich aber eine solche kurzgeschlossen stehen ließ, zeigte sie innerhalb 8 Tagen denselben Wert. Ich will nicht behaupten, daß wir in dieser Glas-kette einen der oben erwähnten Spezialfälle vor uns haben.

Immerhin sieht man aber, daß die oben als möglich dargestellten erheblichen elektromotorischen Kräfte in polyphasischen Elektrolytketten tatsächlich vorkommen. Als ich in einen Kolben zur 0,6 proz. Kochsalzlösung außen verdünnte Schwefelsäure und innen Natronlauge hineinbrachte, stieg die elektromotorische Kraft der Kombination, wenn ich im übrigen mit physiologischer Kochsalzlösung ableitete, auf 0,55 Volt. Dabei

war die Richtung des Stromes wie immer von der Säure in die Glaswand gerichtet. Da nun die Potentialsprünge zwischen Säure und Kochsalzlösung, bzw. zwischen Natronlauge und Kochsalzlösung, notwendig einen umgekehrten Sinn haben müssen, so muß die Kombination: — verdünnte Säure — Glas — verdünnte Lauge —, Werte haben, die sich dem vollen Volt nähern.

Im Anfang schienen mir die Ketten mit der verdünnten Säure auch erklärlich zu sein, (vgl. die Bemerkungen von Helmholtz), wenn sich etwa über die Oberfläche des Glases eine dünne Feuchtigkeitsschicht ausbreiten würde von möglichst reinem Wasser, denn die Kette: — physiologische Kochsalzlösung — Schwefelsäure — Wasser — physiologische Kochsalzlösung —, würde der Richtung nach mit der bei Einschiebung des Glases beobachteten zusammentreffen. Ich habe auf zwei Wegen den hier gelegenen Einwand ausgeschlossen. Einmal bewirkte sorgfältige Paraffinierung des Kolbenhalses keinerlei Änderung der Erscheinungen, — sodann liefs ich am oberen Kolbenhals noch ein etwas weiteres Rohr so anblasen, daß ein

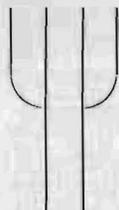


Fig. 2.

oben offenes, ringförmiges Gefäß entstand, wie die nebenstehende Figur 2 zeigt. Erfolgte die Leitung nicht durch die Glaswand, sondern über die Oberfläche hinweg, so müßte bei Ableitung aus dieser Rinne sich ein geringerer Widerstand des Glases berechnen, wie bei der Ableitung von der Innen- und Außenflüssigkeit des Kolbens. Es ergab sich aber, daß zwar auch jetzt der Widerstand des Glasgefäßes nicht Null war, aber doch erheblich größer als bei Ableitung von innen und außen. Die von mir benutzten Kolben hatten bei gewöhnlicher Ableitung einen Widerstand von über 100 Megohm, wie sich übereinstimmend sowohl aus den Ladungszeiten eines Mikrofarads durch die Glaskette als auch bei Anwendung größerer elektromotorischer Kräfte, direkt mit Hilfe des d'Arsonval-Galvanometers feststellen liefs. Der Widerstand stieg bei Ableitung von der erwähnten Rinne etwa um das Zehnfache. Gegen eine Leitung über die Oberfläche hin spricht ferner der Umstand, daß ein

Kolben aus Bleiglas, anges
wöhnlich benutzten Glase,
und daß endlich überhaup
sene Widerstand offensicht
Kolbens abhängig ist.

Die besprochenen Er
leicht auch mit einem v
Galvanometer als es mir z
meßbar, wenn man dazu
das der Kolben eintaucht,
70° sank z. B. der Wider
einige Megohm, und der
Beobachtung einer solcher
Skalenbereiche hinaus. Au
durch das Glas selbst, (e
suchungen hervorgeht, daß
fähigkeit des Glases ein g

Auf Grund der Helm
ströme — Diaphragmenst
manche Autoren schon, wi
große Potentialdifferenzen
abgeleitet. Diese Potential
mann oft verschiedenen K
gegenüber merklich versch
kette nach Art der obigen
Glases mit verschiedenen L
dem Wiedemannschen
sorte die Potentialdifferen
experimentell bestimmen
bei den von mir konstru
will nicht versäumen, auf
fung der erwähnten Helm
zuweisen. Daß man auß
elektrizität wichtige Frag
indem man z. B. die eine
Schwefel-, Wachs-, etc. Sc

Kolben aus Bleiglas, angeschmolzen an einen Hals aus dem gewöhnlich benutzten Glase, erheblich größeren Widerstand ergab, und daß endlich überhaupt der auf irgend eine Weise gemessene Widerstand offensichtlich von der Dünne des geblasenen Kolbens abhängig ist.

Die besprochenen Erscheinungen an Glaskolben werden leicht auch mit einem weniger empfindlichen d'Arsonval-Galvanometer als es mir zur Verfügung stand, zu erkennen und meßbar, wenn man dazu übergeht, das äußere Glasgefäß, in das der Kolben eintaucht, zu erwärmen. Bei Erwärmung auf 70° sank z. B. der Widerstand eines solchen Glasgefäßes auf einige Megohm, und der Lichtfleck meines Galvanometers bei Beobachtung einer solchen Glaskette ging sehr bald aus dem Skalenbereiche hinaus. Auch dies spricht für direkte Leitung durch das Glas selbst, da aus den oben erwähnten Untersuchungen hervorgeht, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des Glases ein ganz erheblicher ist.

Auf Grund der Helmholtzschen Theorie der Strömungsströme — Diaphragmenströme — Endosmose — etc., haben manche Autoren schon, wie ich im theoretischen Teil erwähnte, große Potentialdifferenzen zwischen Glaswand und Flüssigkeit abgeleitet. Diese Potentialdifferenzen sind z. B. nach Wiedemann oft verschiedenen Konzentrationen desselben Elektrolyten gegenüber merklich verschieden. Würde man nun eine Glaskette nach Art der obigen konstruieren, auf beiden Seiten des Glases mit verschiedenen Lösungen, so müßten sich einmal nach dem Wiedemannschen Verfahren für die betreffende Glasorte die Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeit und Wand experimentell bestimmen lassen, — andererseits ließen sie sich bei den von mir konstruierten Glasketten direkt messen. Ich will nicht versäumen, auf diese Möglichkeit einer weiteren Prüfung der erwähnten Helmholtzschen Theorie ausdrücklich hinzuweisen. Daß man außerdem namentlich für die Reibungselektrizität wichtige Fragen auf diesem Wege erledigen kann, indem man z. B. die eine Glasfläche mit einer äußerst dünnen Schwefel-, Wachs-, etc. Schicht überzieht, liegt ebenfalls auf der

Hand. Ich gedenke gelegentlich solche Versuche selbst anzustellen.

Nitrobenzolketten.

Die verblüffenden Resultate mit der Glaskette waren es hauptsächlich, die mich veranlafsten, mich wieder dem Studium eines einfachen zwischengeschobenen Lösungsmittels zuzuwenden, wobei ich namentlich den im theoretischen Teil als C erwähnten speziellen Fall möglichst realisieren wollte. Unter den Substanzen, die ich untersuchte, erwiesen sich Olivenöl, Benzol — bei meiner Versuchsanordnung bisher als zu schlechte Leiter, um (auch mit Hilfe der oben erwähnten Kunstgriffe) Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der aus ihnen zusammengestellten Ketten zuzulassen. Amylalkohol, den ich auch untersuchte, ergab einige besonders bemerkenswerte Ergebnisse, deren spezielle Darstellung ich mir aber für eine andere Gelegenheit aufheben muß. Am besten bewährte sich von den bisher untersuchten Lösungsmittel für die Erzeugung von Ketten hoher elektromotorischer Kraft das Nitrobenzol und habe ich eine Reihe von Versuchen mit Nitrobenzol und Pikrinsäure angestellt. Das Nitrobenzol bietet sich aus verschiedenen Gründen als ein besonders geeignetes Objekt dar.

1. Ist es erheblich schwerer wie Wasser — spez. Gew. 1,2 — und hat in demselben nur eine geringe Löslichkeit.

2. Besitzt es eine groÙe Dielektrizitätskonstante (34). Es ist also nach der allgemeinen Nernstschen Vorstellung über den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Dissoziation eine relativ groÙe Leitfähigkeit von in demselben gelösten Elektrolyten zu erwarten, eine Erwartung, die durch die folgenden Versuche bestätigt wird.¹⁾ Die Kette läßt sich bequem mit dem gewöhnlichen Deprez d'Arsonval auf dem gewöhnlichen Kompensationswege messen.

3. Die Neutralsalze der Alkalien, speziell Kochsalz, lösen sich nur in geringer Weise in dem Nitrobenzol auf, während das

¹⁾ Man sehe über die bisherigen Versuche der Leitfähigkeit der Elektrolyte die Literatur bei Walden (Zeitschr. f. physikal. Chemie) ein.

selbe ein gutes Lösungsmittel für viele organische Säuren ist. Das Nitrobenzol ist in Wasser unlöslich, man will es nicht in Wasser lösen wollen, aus diesem Grunde

4. Das Nitrobenzol ist

Dafs ich Pikrinsäure

1. zum Teil auf der Erfahrung beruht, daß manchen organischen Lösungsmitteln ein großes Leitvermögen besitzet, die Pikrinsäure im Wasser nicht löslich. Es bildet sich durch eine ca. $\frac{1}{20}$ n-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, während sie in Benzol erheblich leichter löslich ist, also einen hohen Teilungskoeffizienten (Pikrinsäure-Nitrobenzol — Pikrinsäure in Wasser) besitzt. Selbstverständlich die Pikrinsäure gefärbt, die Änderungen der Kette durch die Fusion der Säure leicht durch Augenschein feststellbar.

Zu den Untersuchungen sind U-förmige GlasgefäÙe, deren Schenkel unten entweder durch einen einfachen Glashahn oder durch zwei Zapfenhahn miteinander verbunden waren. Im allgemeinen ist das GefäÙ hohl ist) vorzuziehen, und die Kette (die ich in $\frac{1}{4}$ natürl. Größe)

Wir wollen in dieser Folge an der sich der Zapfenhahn anhängende Kette her:

Zink in Zinksulfatlösung 0,6% gesättigt mit Nitrobenzol gesättigt mit Nitrobenzol und Pikrinsäure und physisches Nitrobenzol gesättigt mit physischer

selbe ein gutes Lösungsmittel für eine große Reihe organischer Säuren ist. Das Nitrobenzol ist für den Fall, den wir konstruieren wollen, aus diesem Grunde besonders gut geeignet.

4. Das Nitrobenzol ist relativ billig.

Dafs ich Pikrinsäure als Ausgangspunkt nahm, beruht 1. zum Teil auf der Erfahrungstatsache, dafs Pikrinsäure in manchen organischen Lösungsmitteln ein großes Leitvermögen besitzt. 2. Ist die Pikrinsäure im Wasser nur schwer löslich. Es bildet sich durch Sättigung eine ca. $\frac{1}{20}$ n-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, während sie in Nitrobenzol erheblich leichter löslich ist und also einen hohen Teilungskoeffizienten (Pikrinsäure-Nitrobenzol — Pikrinsäure in Wasser) besitzt. 3. Ist endlich die Pikrinsäure gefärbt und sind die Änderungen der Kette durch Diffusion der Säure leicht durch den Augenschein feststellbar.

Zu den Untersuchungen dienten U-förmige Glasgefäße, deren beide Schenkel unten entweder durch einen einfachen Glashahn oder durch einen Zapfenhahn miteinander verbunden waren. Im allgemeinen ist ein Zapfenhahn (Hahn, der innen hohl ist) vorzuziehen, und empfehle ich die nebenstehende Form (die ich in $\frac{1}{4}$ natürl. Gröfse vorführe).

Wir wollen in dieser Figur diejenige Seite die rechte nennen, an der sich der Zapfenhahn befindet. Ich stellte mir nun folgende Kette her:

Zink in Zinksulfatlösung — physiologische Kochsalzlösung 0,6% gesättigt mit Nitrobenzol — physiologische Kochsalzlösung gesättigt mit Nitrobenzol und Pikrinsäure — Nitrobenzol gesättigt mit Pikrinsäure und physiologischer Kochsalzlösung — Nitrobenzol gesättigt mit physiologischer Kochsalzlösung — physio-

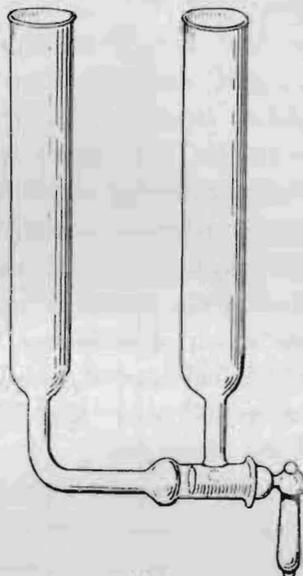


Fig. 3.

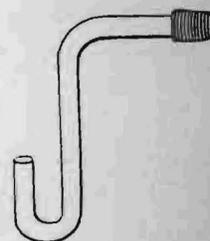
logische Kochsalzlösung gesättigt mit Nitrobenzol — Zink in Zinksulfatlösung.

Um diese Kette zusammenzustellen, verfährt man zweckmäßig so, daß man den Zapfenhahn so dreht, daß keine Kommunikation zwischen den beiden Schenkeln stattfinden kann. Dann füllt man in den linken Schenkel eine genügend erscheinende Menge des mit Pikrinsäure und physiologischer Kochsalzlösung gesättigten Nitrobenzols ein, gießt in den rechten Schenkel nur so viel mit physiologischer Kochsalzlösung gesättigten Nitrobenzols, daß die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln ungefähr gleich hoch stehen. Sie brauchen nur in den unteren erweiterten Teil hineinzureichen. Alsdann schichtet man im linken Schenkel physiologische Kochsalzlösung, die mit Pikrinsäure und Nitrobenzol gesättigt ist, auf und im rechten Schenkel nur physiologische Kochsalzlösung, die mit Nitrobenzol gesättigt ist. In die oberen Schenkel tauchen dann von oben Glasröhren, die unten in kleinerem Maßstabe U-förmig gekrümmt, und mit physiologischer Kochsalzlösung, die mit Nitrobenzol gesättigt ist, gefüllt sind. Sie führen in geeigneter Weise zum Zink in Zinksulfatlösung.

Die spezielle Form der von mir beliebten Elektrode sieht man aus nebenstehender Figur. Diese mit Glashähnen versehenen Elektroden lassen sich in sehr kurzer Zeit tadellos neu herrichten. In der Regel ist es nicht notwendig, das Zink öfters zu amalgamieren und die Zinksulfatlösung zu erneuern, als höchstens wöchentlich einmal. Nur der Teil, der mit physiologischer Kochsalzlösung oder auch in einzelnen Versuchen mit konzentrierter Chlorkaliumlösung gefüllt war, wird vor jedem Versuch erneuert. Der Gebrauch der Elektroden verlangt wohl keine nähere Beschreibung. Hat man nun so eine Kette zusammengestellt, die Verbindung mit dem Galvanometer hergestellt, und dreht jetzt den Zapfenhahn, wodurch die beiden Nitrobenzollösungen in Berührung kommen, so kann man in der ersten Minute (wie es scheint, nicht unmittelbar nach dem Aufdrehen des Hahnes) Potentialdifferenzen beobachten, die über 100 M-Volt liegen und zwar ist der Strom merkwürdigerweise so gerichtet,

daß er innerhalb des N
säurehaltigen Kochsalz fl

Es ist zwar nicht mö
die verteilungs-elektromot
an der Berührungsfläche



benzol auftreten, aber
pikrinsäure so ziemlich
Richtung, als ob das H
innerhalb der Nitrobenz
positiven Behauptung se
theoretischen Teil im
Eventualitäten in Frage
Versuche müssen hier e
Nitrobenzol enthaltene
sondern irgendein Addi
Nitrobenzol. Aber auch
rischen Wirksamkeit de

dafs er innerhalb des Nitrobenzols von dem säurefreien zum säurehaltigen Kochsalz fließt.

Es ist zwar nicht möglich, etwas Sicheres auszusagen über die verteilungs-elektromotorischen Kräfte im engeren Sinne, die an der Berührungsfläche zwischen wässriger Lösung und Nitro-

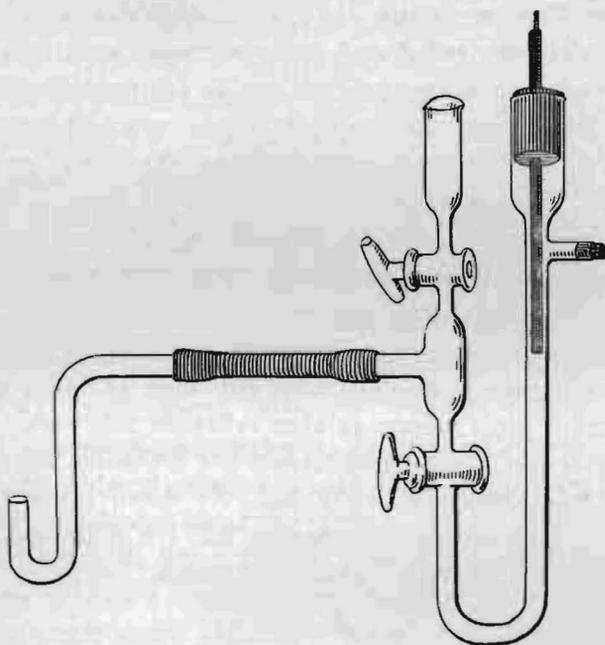


Fig. 4.

benzol auftreten, aber das bei allen Ketten mit Nitrobenzolkikrinsäure so ziemlich wiederkehrende Resultat liegt in der Richtung, als ob das H-Ion langsamer wandere als das Anion innerhalb der Nitrobenzollösung. Indessen will ich mit einer positiven Behauptung sehr vorsichtig sein, da — wie aus dem theoretischen Teil im allgemeinen erhellt — noch andere Eventualitäten in Frage kommen. Möglicherweise (besondere Versuche müssen hier erst die Entscheidung bringen) ist die in Nitrobenzol enthaltene Substanz nicht eigentlich Pikrinsäure sondern irgendein Additionsprodukt zwischen Pikrinsäure und Nitrobenzol. Aber auch dann ist die Richtung der elektromotorischen Wirksamkeit der Kette recht auffallend.

