Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen¹⁾.

Von Prof. Dr. Robert Kremann, Graz.

Die hauptsächlichste technische Anwendung findet die Abscheidung einzelner Metalle in der Galvanostegie, wo es sich darum handelt, Gegenstände, vornehmlich solche aus Eisen mit mehr oder minder dünnen, festhaftenden Häutchen anderer Metalle zu überziehen. Teils handelt es sich hierbei darum, Rostschutz zu erzielen, teils der unscheinbaren Grundmasse oberflächlich den hellen Glanz anderer Metalle zu erteilen. Einmal, um nun bestimmte Farbtöne zu erzielen, anderseits auch, um an einem teuren Metall, wie z. B. Silber, Platin zu sparen, sowie auch die mechanischen Eigenschaften des Überzuges zu verbessern, hat sich das Bedürfnis herausgestellt, Überzüge aus gleichzeitig zwei Metallen herzustellen. Diese Überzüge aus zwei Metallen werden dann härter sein, als die einzelnen Komponenten, und auch oft eine größere Resistenz gegen oxydierende Einflüsse aufweisen, wenn sie nicht in Form eines mechanischen Gemenges abgeschieden werden, sondern in Form von Verbindungen bzw. festen Lösungen der beiden Metalle.

Auf die Möglichkeit der Bildung solcher bei gewöhnlicher Temperatur, bei Abscheidung eines, gegebenenfalls beider Metalle aus dem Ionenzustand haben wir bereits im vorigen Jahrgange, Heft 34/35, S. 841, dieser Zeitschrift hingewiesen.

Das Bedürfnis der Technik nach der gleichzeitigen Abscheidung zweier Metalle auf einer Grundmasse illustrieren die Vorschläge, aus Einzelbädern die einzelnen Metalle nacheinander in Form dünner Schichten niederzuschlagen und das aus abwechselnd dünnen Schichten der beiden Metalle bestehende mechanische Gemenge durch nachheriges Erhitzen auf Rotglut zu *legieren*.

Es ist nun naheliegend, zur Vereinfachung des Verfahrens beide Metalle gleichzeitig aus einem Bad, das die Salze, also die Ionen der beiden Metalle enthält, abzusecheiden.

Es erhebt sich nun die Frage, unter welchen Bedingungen wir die Ionen zweier Metalle, die sich in Lösung befinden, gleichzeitig zur Abscheidung bringen können. Genügt es etwa, einfach beliebige Mischungen zweier Salzlösungen zu elektrolysieren?

Zur Beantwortung dieser Frage seien kurz die Gesetzmäßigkeiten bei der Abscheidung eines einzelnen Metalles in Erinnerung gebracht.

Bekanntlich besteht zwischen jedem Metall und der wässrigen Lösung seiner Ionen ein Potentialunterschied, den wir in Volt messen. Derselbe ist abhängig von der individuellen Lösungstension P_m des Metalles und dem entgegengesetzt gerichteten osmotischen Druck p_m der Ionen die-

ses Metalles, den wir der Konzentration der betreffenden Ionen proportional setzen können. Es läßt sich für Zimmertemperatur für diesen Potentialsprung E_m die Formel:

$$E_m = \frac{0,058}{n} \log \frac{P_m}{p_m}$$

ableiten. Ist $p_m = P_m$, wird $E_m = 0$. Ist $p_m > P_m$, zählen wir E_m positiv und umgekehrt, ist $p_m < P_m$, zählen wir E_m negativ. Als Nullwert des Potentials sprechen wir das Potential an, das eine von Wasserstoff unter dem Druck von 1 Atmosphäre bespülte platierte Platinelektrode gegen eine Lösung von 1 nH-Ionenkonzentration zeigt. Beziehen wir uns auf eine solche Elektrode, erhalten wir für einzelne Metalle gegen die 1 n-Lösungen ihrer Ionen folgende Werte:

Ag	Cu	H ₂	Fe	Zn	Mg
+0,77	+0,33	± 0,0	-0,46	-0,80	-1,49

Durch die obige Formel wird aber auch in erster Linie der Abscheidungsvorgang eines Metalles an der Kathode geregelt, d. h., um an der Kathode ein bestimmtes Metall zur Abscheidung zu bringen, müssen wir der Kathode zum mindesten diejenige Spannung aufzwingen, die dem Gleichgewichtspotential - Metall - Elektrolyt entspricht. Ist die Spannung kleiner, tritt infolge der auftretenden entgegengesetzt gerichteten Polarisationsspannung kein Stromdurchgang ein. Erst wenn die Polarisationsspannung überwunden ist, tritt Stromdurchgang und damit Abscheidung des betreffenden Metalles an der Kathode ein. Dieser Zersetzungspunkt ist also dem Gleichgewichtspotential identisch, Gleichgewicht vorausgesetzt, und entspricht einem Stromdurchgang von unendlich kleiner Intensität oder, wenn wir die Stromstärke auf die Flächeneinheit bezogen mit *Stromdichte* bezeichnen, einer Stromdichte von praktisch annähernd Null.

Was geschieht nun, wenn wir durch Erhöhung der angelegten Spannung die Stromdichte steigern? Mit steigender Stromdichte wird nach dem Faradayschen Gesetz in der Zeiteinheit eine immer größere Anzahl von Ionen abgeschieden. Damit geht Hand in Hand eine mit steigender Stromdichte steigende Verarmung an Ionen in der Nähe der betreffenden Elektrode. Das heißt, es wird in der Formel p_m kleiner und damit mit steigender Stromdichte der Wert E_m nach der unedlen Seite verschoben; es sind also mit steigender Stromdichte immer höhere Kathodenpotentiale zur Abscheidung des Metalles nötig. Nun ändert sich aber E_m nur mit dem Logarithmus von p_m ; es werden also relativ großen Änderungen von p_m relativ kleine Änderungen von E_m entsprechen, falls, was wir zunächst annehmen, die Änderungen von E_m mit der Stromdichte lediglich durch Konzentrationspolarisation bedingt sind.

Denken wir uns auf Grund dieser Überlegungen die Abhängigkeit der Kathodenpotentiale von der Stromdichte für einige Metalle A, B, C etc.

¹⁾ Auszug aus einem Vortrag, gehalten am 5. Juni 1914 in der chemischen Sektion des naturwissenschaftlichen Vereins für Steiermark.

in einem Koordinatensystem aufgetragen, so sehen wir, daß die Kurven, ausgehend von den Werten der Gleichgewichtspotentiale, die ja der Stromdichte Null entsprechen, steil ansteigen.

Denken wir uns nun in einer Lösung die Ionen dieser drei Metalle gleichzeitig in Lösung. Wenn wir nun mit unendlich kleinen Stromdichten arbeiten, so wird zunächst das Kathodenpotential des edelsten Metalles A erreicht und es tritt lediglich Abscheidung an diesem Metall ein. Erst wenn dieses nahezu vollständig ausgefällt ist, das nächstunedlere usw. Mit steigender Stromdichte ändern sich aber diese Verhältnisse. Von einer Stromdichte 00 an (siehe Fig. 1) wird das Kathodenpotential erreicht bzw. überschritten, das zur gleichzeitigen Ausscheidung von B ausreicht, d. h. über Stromdichten von 00 an scheiden sich beide Metalle gleichzeitig aus. Sei durch die Stromdichte zz' die endlich erreichbare Stromdichte gegeben, so

Fig. 1.

sehen wir, daß es unmöglich ist, neben A oder neben B gleichzeitig das Metall C aus wässriger Lösung abzuscheiden, weil eben das zur Abscheidung von C nötige Kathodenpotential bei endlichen Stromdichten nicht erreicht wird.

Wir können also zusammenfassend sagen: Um zwei oder mehrere Metalle abzuscheiden, müssen die Stromdichtepotentialkurven genügend nahe bei einander liegen.

Bei den allermeisten Metallen liegen aber die Stromdichtepotentialkurven ziemlich weit entfernt von einander und es erhebt sich die Frage, wie wir eine Näherung derselben herbeiführen können.

Kehren wir zu unserer Formel zurück.

Wir können ein Metall gegen die Lösung seiner Ionen unedler machen, wenn wir p_m kleiner machen. Dies können wir durch Zusätze erzielen, die mit dem betreffenden Metallion komplexe Ionen bilden, also die Konzentration und damit den osmotischen Druck der einfachen Ionen bedeutend herabsetzen und damit E_m nach der elektronegativen Seite verschieben. In Lösungen von Cu^{++} und Cyanionen CN' bildet sich beispiels-

weise das komplexe Ion $Cu(CN)'_2$, das nur zu ganz geringen Bruchteilen nach

zerfallen ist. Demgemäß erscheint in einer Lösung, die z. B. 1 Mol $CuCN + 2$ Mol KCN enthält, das Potential Cu/Cu^{++} gegenüber dem Werte in 1 n Cu^{++} Ionenkonzentration um rund 0,9 Volt nach der unedlen Seite verschoben: es beträgt — 0,601 Volt.

Von diesem Punkte aus verläuft die Stromdichtepotentialkurve des Kupfers in einer Lösung obiger Definition. Sie würde also der Stromdichtepotentialkurve der Zinkabscheidung aus Zinksulfat erheblich näher kommen. Wenn wir aber Lösungen von Kupfer- und Zinksalzen mit entsprechendem KCN -Überschuß verwenden, erleidet aber auch die Stromdichtepotentialkurve des Zinks eine Verschiebung nach der unedlen Seite, weil auch Zink mit KCN Komplexionen bildet, die nach dem Schema:

dissociiert sind. Ceteris parib., also in einer Lösung, die auf 1 Mol $Zn(CN)_2$, 2 Mol KCN enthält, ist der Dissoziationsgrad der komplexen Ionen, d. h. die Konzentration der freien Metallionen viel größer. So beträgt der Unterschied der Gleichgewichtspotentiale dieser Lösung gegen die Zinksulfatlösung nur 0,2 Volt, indem der Potentialsprung $Zn/Zn(CN)_2 + 2 KCN = -1,03$ Volt beträgt.

Infolge des geringeren Komplexitätsgrades des unedleren Metalls also wird mit steigendem Zusatz von KCN eine Annäherung der Stromdichtepotentialkurven zu erzielen sein, die mit steigendem Zusatz des Komplexbildners eine immer weitergehende wird. So werden z. B. bei 25fachem Überschuß an KCN die Gleichgewichtspotentiale von Kupfer und Zink gleich (etwa bei rund — 1,3 Volt), und darüber hinaus erscheint das Kupfer sogar unedler als das Zink.

Bei einer solchen Annäherung der Stromdichtepotentialkurven durch Zusatz von Komplexsalzen müssen wir aber bedenken, daß bei diesen Verschiebungen die Stromdichtepotentialkurven in immer elektronegativer Gebiete zu liegen kommen. In neutralen Lösungen, wo die H -Ionenkonzentration ja nur eine sehr geringe ist, liegt das Potential H_2/H -Ionen an platinieren Platinelektroden bei erheblich elektronegativen Werten bei — 0,41 Volt; von diesem Punkt aus steigt also die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffabscheidung an Platinelektroden etwa in der in Fig. 1 skizzierten Weise an.

Wir kämen also zum Schluß, daß, sobald für die Abscheidung irgend eines Metalles in einer Lösung Kathodenpotentiale nötig sind, die unedler sind, als der Wasserstoffabscheidung entspricht, die Metallabscheidung nicht gelingt.

Nun wissen wir aber, daß dies z. B. für die Magnesium- und Kaliumabscheidung wohl zutrifft, nicht mehr aber für die Abscheidung des Eisens, des Zinks.

Dies hat seinen Grund darin, daß der Wasserstoff nur an platinieren Platin Elektroden reversible Potentiale zeigt, d. h. nur an solchen Zersetzung- und Gleichgewichtspotentialen identisch sind.

An andern Metallen erleidet die Wasserstoffabscheidung jedoch eine Verzögerung, welche die Abscheidung erst an weit höheren Kathodenpotentialen ermöglicht. Den Unterschied zwischen dem Gleichgewichtspotential H_2/H -Ionen und dem zur Abscheidung nötigen Kathodenpotential bezeichnen wir als Überspannung des Wasserstoffs η . η ist von Temperatur und Stromdichte abhängig und variiert von Kathodenmetall zu Metall. Besonders hohe Werte rund von $1/2$ Volt zeigt η an Quecksilberkathoden. Wir müssen also, wenn wir die Formel für das Potential H_2/H -Ionen allgemeingültig machen wollen, η als Korrektionsglied einfügen und können sagen: Ist in der Formel:

$$E_H = \frac{0,058}{n} \log \cdot \frac{P_H}{P_H} + \eta$$

bei der betreffenden Stromdichte $E_m < E_H$, tritt Metallabscheidung ein; ist das Umgekehrte der Fall, so superponiert die Wasserstoffabscheidung. Wir werden also bei der Wahl der Versuchsbedingungen darauf zu achten haben, daß wir nicht Potentiale erreichen, die unedler sind, als der Wasserabscheidung unter gegebenen Umständen entspricht. So tritt z. B. in einer Lösung, in der Gleichheit der Potentiale von Kupfer und Zink eingetreten ist, bei $-1,3$ Volt keine Metallabscheidung mehr ein, sondern lediglich Wasserstoffabscheidung.

Nicht unter allen Umständen verlaufen aber die Stromdichtepotentialkurven in der Weise, wie es die lediglich spezifische Beeinflussung durch Konzentrationspolarisation bedingen würde, nämlich direkt steil ansteigend, wie es in Fig. 1 angenommen wurde. Vor allem bei Abscheidungen aus komplexen Salzlösungen kommt es häufig vor, daß mit steigender Stromdichte auch große Änderungen des Kathodenpotentials Hand in Hand gehen; d. h. in solchen Fällen erweisen sich die Kathoden erheblich polarisierbar.

Einen solchen Fall beobachten wir z. B. bei der Stromdichtepotentialkurve von Cu/ in $Cu(CN)_2$ 2 KCN-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Kurve 1 in Fig. 2). Die Erklärung für einen solchen Verlauf kann man in dem Umstand sehen, daß die Nachbildung der für den Abscheidungsvorgang in Betracht kommenden Kupferionen aus den Komplexionen bei gewöhnlicher Temperatur so langsam verläuft, daß sich in der Nähe der Kathode nicht momentan das Gleichgewicht einstellt und eine noch viel größere Verarmung von Kupferionen in der Nähe der Kathode sich einstellt, als z. B. bei der Abscheidung aus Sulfatbädern.

Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß die Stromdichtepotentialkurven der Silberabschei-

dung aus komplexen Silbercyanionen, deren Zerfallsgeschwindigkeit nachweislich viel größer als die des komplexen Kupfercyanions ist, auch bei gewöhnlicher Temperatur normal verläuft, sowie auch die Tatsache, daß abnorme Kurven eine Annäherung an den normalen Verlauf bei höherer Temperatur erfahren, wo die Reaktionsgeschwindigkeit des metallionennachbildenden Vorgangs naturgemäß größer ist, also die Hemmung für den Abscheidungsvorgang eine geringere ist.

Solchen abnormen, erst mit steigender Temperatur normal werdenden Verlauf der Stromdichtepotentialkurven beobachtet man auch bei der Abscheidung der Metalle der Eisengruppe aus ihren einfachen Sulfatsalzlösungen.

Hier können wir in Analogie nun die folgende Annahme machen: Die Ionen der Metalle befinden sich in Lösung als komplexe Hydrationen. Bei den allermeisten Metallen erfolgt der Vorgang

momentan, bei den Metallen der Eisengruppe bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß man hier ähnlich wie bei der Abscheidung von Kupfer aus komplexen Ionen bei gewöhnlicher Temperatur Verzögerungserscheinungen für den Abscheidungsvorgang beobachtet. Auch hier beobachtet man mit steigender Temperatur infolge Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des langsam verlaufenden Vorgangs Annäherung an das normale Verhalten. Sind nun Metallionen in Lösung, bei denen solch abnormer Verlauf der Stromdichtepotentialkurven vorliegt, so sehen wir leicht, daß die gemeinsame Abscheidung beider Metalle leichter sein wird, als bei normalem Verlaufe. Bei einer Stromdichte xx' (Fig. 2) wird man bei normalem Verlauf der Kathodenpolarisation die Abscheidung des zweiten Metalls nicht erreichen, wohl aber bei den oben erwähnten Abweichungen bei einem oder auch bei beiden Metallen.

Alle bisher besprochenen Gesichtspunkte haben nur auf der Annahme gefußt, daß die beiden Metalle in Form eines mechanischen Gemenges zur Abscheidung gelangen.

Bilden jedoch beide Metalle Verbindungen bzw. feste Lösungen, dann wird das edlere Metall die Abscheidung des unedlen erleichtern, oder wie wir sagen, depolarisieren.

Der Grund dieser Erscheinung liegt in der bereits früher erwähnten Tatsache, daß in der Verbindung und auch in einer festen Lösung das unedlere Metall eine geringere Lösungstension hat als in reinem Zustande, sein Kathodenabscheidungspotential daher nach der edleren Seite verschoben erscheint. Deshalb erfolgt die Abscheidung des unedlen Metalls leichter, d. h. bei niedrigeren Kathodenpotentialen in Form einer Legierung als in reiner Form.

So bilden z. B. Kupfer und Zink eine Verbindung Cu_3Zn , die mit Kupfer isomorphe Mischkristalle liefert, die Gefügebestandteile des Messings sind. Wenn wir also beispielsweise Messing

abscheiden wollen, bedienen wir uns, wie die Praxis lehrt, Lösungen, die auf je ein Mol Metallcyanid etwa zwei Mol Cyankalium enthalten. In solchen Lösungen ist das Kupfer um 0,4 Volt edler als das Zink. Die Stromdichtepotentialkurven verlaufen wie die Kurven 1 und 2 in Fig. 2. Messingabscheidung könnte nach früher Gesagtem also nur aus solchen Lösungen erfolgen bei Stromdichten, die höher als $\alpha\alpha'$ sind. Tatsächlich beobachtet man Messingabscheidung bereits von Stromdichten an, bei denen der Potentialunterschied noch immer 0,2 Volt beträgt. Wir können also sagen, daß Kupfer die Zinkabscheidung um mindestens 0,2 Volt depolarisiert. In ähnlicher Weise depolarisiert Nickel die Abscheidung des bedeutend unedleren Zinks, so daß aus den einfachen Sulfatlösungen eine Nickel-Zinklegierung abgeschieden wird. Die Abscheidungen werden immer zinkreicher, bis sich schließlich nur mehr reines Zink abscheidet. Der Grund dieses Verhaltens ist in der der Überspannung des Wasserstoffs ganz analogen Erscheinung der Metallüberspannung η_μ zu suchen, die bei vielen Metallen praktisch Null ist, bei den Metallen der Eisengruppe aber erhebliche Werte annehmen kann, deren kathodische Abschei-

Fig. 2.

dung erschwert und von Stromdichte und Temperatur, sowie von der Natur des Kathodenmetalls abhängig ist. Es erleidet also an der zunächst abgeschiedenen Nickel-Zinklegierung die Nickelabscheidung eine erhebliche Überspannung, so daß die Zinkabscheidung der edlere, also leichter vonstattengehende Vorgang wird.

Eine solche depolarisierende Wirkung, sowie gleichzeitig eine Überspannungserscheinung des edlen Metalls sind der Grund, weshalb sich z. B. aus einfachen gemischten Lösungen der Sulfate von Eisen und Kobalt, Kobalt und Nickel und Nickel und Eisen, Legierungen abscheiden, in denen auffallenderweise das *unedlere* Metall superponiert. Aus den gleichen Gründen kann man die Abscheidung von sonst aus wässrigen Lösungen nicht abscheidbaren Metallen durchführen, wenn man Kathodenmaterialien verwendet, die mit dem abzuschcheidenden Metall feste Lösungen und Verbindungen liefern, also auf deren Abscheidung depolarisierend wirken und an denen andererseits Wasserstoff eine erhebliche Überspannung zeigt.

So läßt sich sowohl an Blei- als Zinnkathoden und noch besser an Quecksilberkathoden Natrium

abscheiden, das mit den erwähnten Metallen Verbindungen, bzw. feste Lösungen liefert.

Was nun die technische Anwendung der Abscheidung von Legierungen anlangt, so wird dieselbe hauptsächlich in der Galvanostegie geübt. Ich erwähnte die Verfahren der Abscheidung von Messing- und Tombaküberzügen aus gemischten Cyanidbädern, von Kupfer-Zinnbronzen aus weinsäuren Bädern, sowie die Arkasversilberung, wo man statt reinem Silber aus Billigkeitsgründen aus den entsprechenden Cyanidlösungen eine Silber-Cadmiumlegierung niederschlägt. Hier, wo es sich um die Gewinnung ganz dünner, nach $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ mm Dicke zählenden Niederschläge handelt, scheint die Abscheidung einheitlicher Produkte leicht durchführbar.

Viel schwieriger ist es, wenn die Aufgabe an uns herantritt, dickere, nach Millimetern und Zentimetern zählende Abscheidungen herzustellen.

Gerade die Bedeutung der Nickelstahle für die Praxis hat den Gedanken nahegelegt, auf elektrolytischem Wege direkt Nickelstahl zu erzeugen. Unter der Voraussetzung, daß man ein, dem auf thermisch-mechanischem Wege erhaltenen Produkt äquivalentes erhält, läge der Vorteil dieses Verfahrens auf der Hand, weil viel Montagearbeit gespart würde. Leider ist dies nach dem heutigen Stand der Forschung nicht der Fall.

Für die technische Unbrauchbarkeit der aus wässrigen Lösungen erhaltenen Nickel-Eisenlegierungen kommen vornehmlich zwei Momente in Betracht:

Einmal liegt in der Nähe der Abscheidungspotentiale der Nickel-Eisenlegierungen das des Wasserstoffs. Man erhält deshalb ein geringe Mengen Wasserstoff in fest gelöstem Zustand enthaltendes Material; der Wasserstoff härtet wohl das Material, macht es aber zugleich ungemein spröde, fast wie Glas. Zum zweiten steht der Abscheidung in dickeren Platten die Schwierigkeit entgegen, die Konzentrationsverhältnisse im Bade, und damit die Zusammensetzung der kathodischen Abscheidung während der ganzen Dauer eines Versuches, der einige Wochen währt¹⁾, konstant zu erhalten. Man erhält bei aus wässrigen Lösungen abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen wohl stellenweise ein Gefüge, wie es dem auf thermischem Wege erhaltenen Nickelstahl entspricht; doch beobachtet man auch Stellen, in denen nickelreiche und nickelarme Teile abwechseln. Senkrecht auf die Niederschlagsrichtung kann man deutlich sehen, wie in dicken Platten Schichten verschiedener Zusammensetzung vorliegen. Es ist klar, daß derartige Produkte sich wegen ihrer geringen Festigkeit als technisch unbrauchbar erweisen. Erst beim Anlassen solcher Materialien auf Weißglut tritt ein Konzentrationsausgleich ein, so daß die Schichtungen verschwinden. Erst solche Materialien lassen sich technisch bearbeiten; hierbei

¹⁾ Weil man nur mit niedrigen Stromdichten arbeiten kann.

tritt aber starke Biegung der Platten infolge der Wasserstoffabgabe ein.

Trotz dieser ungünstigen Resultate erscheint das Studium der einschlägigen Verhältnisse nicht nutzlos, und eröffnet uns ein weiteres Feld der Forschung. In den Jahren 1894/95 noch wurde in der kritischen Literatur den Versuchen der technischen Darstellung von Elektrolyteisen jede Berechtigung abgesprochen. Und 10 Jahre später erscheint das Elektrolyteisen auf dem Markt, nachdem rastlose Versuche die Schwierigkeiten aus dem Wege geräumt haben. Und so scheinen auch die Versuche, die dahin abzielen, Legierungen auf gleichem Wege im Großen zu erzeugen, vielleicht für die Zukunft nicht nutzlos. Die Bahnen zu skizzieren, die wir hierbei zu gehen haben, ist der Zweck dieser Zeilen.

Besprechungen.

Pagels, J. L., Einführung in die Geschichte der Medizin in 25 akademischen Vorlesungen. Zweite Aufl., durchgesehen, teilweise umgearbeitet und auf den heutigen Stand gebracht von *Karl Sudhoff*. Berlin, S. Karger, 1915. XVI, 616 S. Preis geh. M. 20,—, geb. M. 22,—.

Unter dem bescheidenen Titel einer zweiten Auflage erscheint hier tatsächlich eine *völlige Neubearbeitung* der Pagelschen Einführung durch den Altmeister der Geschichte der Medizin *Sudhoff*. So wie das Buch jetzt vor uns liegt, kann es für die meisten Ärzte vollständig eine Geschichte ihrer Wissenschaft ersetzen; für den Nichtmediziner, sei er Philolog, Historiker oder Kulturforscher, muß es ebenfalls als eine Quelle gut verständlicher Belehrung bezeichnet werden. Mit Recht hatte der Verleger darauf gedrungen, daß der Charakter fortlaufender Vorlesungen gewahrt bleibe. Gerade dadurch wirkt diese Lektüre durchweg anregend, statt zu ermüden. Von Seite zu Seite und Bogen zu Bogen wird man immer mehr gewahr, daß der jetzige Verfasser mit dem Rüstzeug eines gut gebildeten Historikers arbeitet und dabei doch durchweg ein ärztliches Verständnis in den Tag legt, wie es nur durch jahrzehntelanges, nachdenkendes Arbeiten auf dem Gebiete der praktischen Medizin erworben werden kann.

Die beiden ersten Vorlesungen über das vorklassische Altertum sind völlig neu. Sie hätten vor zehn Jahren in dieser Weise überhaupt noch nicht geschrieben werden können. Sie behandeln die Knochenfunde und Zeichnungen der *Steinzeit* von Nordwest- und Zentraleuropa, ferner die alte Medizin von *China* und von *Japan*. Von *Japan* wird ausdrücklich betont, daß seit 1616 europäischer Einfluß vorhanden ist, und seit 1867 mit deutschem Kalbe gepflügt wird. Bei den *Azteken* war wie bei den *Ägyptern* die Medizin Geheimwissenschaft der Priester. Sehr bemerkenswert für die Erfassung eventueller Kulturzusammenhänge nach Asien hin ist die *astrologische* bzw. die *Kalenderprognostik* und *-diagnostik*. Wie wir im Hellenismus auf chaldäischer, d. h. babylonischer Tradition Zusammenhänge zwischen Körperteilen und Himmelszeichen finden, so auch bei den Azteken. Auch die Arzneiordnung stand unter Himmelswalten, wie am Euphrat und am Nil. Natürlich spielte auch die *Sympathie* wie bei allen Naturvölkern eine Rolle. Die

Zahl der Arzneimittel war recht groß. Man verstand Wunden mit Geschick zu behandeln und den *Aderlaß* mittels *Obsidianmesser* auszuführen; selbst die *Wundnaht* (mittels Haaren), die Kenntnis von *erhärtenden Verbänden* und die *Reposition von Luxationen* sind nachweisbar. Auf dem Gebiete der Frauenheilkunde finden wir die Behandlung *falscher Kindslagen*, *Embryotomie*, *Wöchnerinnenpflege*, *Kindspflege*, *hygienische Kindererziehung* (Bäder, Mundpflege, Nahrungsmittelkontrolle, hochentwickelte Gymnastik).

Bei der Besprechung der *altindischen Medizin* geht *Sudhoff* von der Tatsache aus, daß die beiden Hauptärzte *Atreya* und *Sushruta* im sechsten vorchristlichen Jahrhundert gelebt haben, also *ein Jahrhundert vor dem Zeitalter des Hippokrates*. Mithin können sie nichts aus der griechischen Medizin entlehnt haben, wie zeitweise behauptet worden ist. Der wichtigste Fund für die Erforschung der altindischen Medizin ist das *Bower-Manuskript*, welches der in England als Sprachforscher lebende Schwabe *R. Hoernle* in den Jahren 1893—1912 bearbeitet, übersetzt und erklärt hat. Es ist auf Birkenbast in den Jahren 350—375 nach Christo geschrieben. Natürlich wirtschaftet die altindische Medizin mit Zaubergesängen, aber sie enthält doch recht Bemerkenswertes, so *viele Hunderte von Arzneimitteln*, pflanzlichen, tierischen und mineralischen Ursprungs, toxikologische Einzelheiten, Chirurgisches (*Aderlaß*, *Schröpfung*, *Blutegel*, *Wundbehandlung*, *Tumorexstirpation*, *Laparotomie*, *Steinschnitt*, *Rhinoplastik*), hochentwickelte Gesundheitspflege.

Unsere Kenntnis der Medizin bei den alten *Babyloniern* beruht hauptsächlich auf den aufgefundenen Resten der Bibliothek des *Assyrikerkönigs Sardanapal* (*Assurbanipal*), die zu Ende des VII. Jahrhunderts sich in Ninive befand. In London befinden sich ungefähr 900 und in Berlin 1000 medizinische Keilschrifttexte dieser Bibliothek. Allerdings ist die Hauptmenge davon noch unübersetzt. Soviel steht fest, daß wir für die nächsten Jahre eine Fülle von Angaben über die gewöhnlichsten damaligen Krankheiten und deren Behandlung übersetzt bekommen werden. Neben Zaubersprüchen spielten dabei arzneiliche und chirurgische Maßnahmen eine Rolle. *Dem Arzte, der einen chirurgischen Kunstfehler begangen hat, wird das Händeabhauen angedroht.*

Der Datierbarkeit nach reicht die medizinische Literatur der *Ägypter* weit über die der Babylonier hinaus, sicher bis ins dritte Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung zurück. Der bekannte *Papyrus Ebers* ist keineswegs das älteste medizinische Manuskript jener Epoche, aber doch das wichtigste. Er enthält die Behandlung der Leiden der verschiedenen Körperteile. Zwei Berliner Papyri und ein Londoner ergänzen ihn wesentlich. Sicher ist, daß bei der Krankenuntersuchung, *Inspektion*, *Palpation*, ja selbst eine Art *Auskultation* eine Rolle spielten; ferner wurden alle Ausscheidungen beachtet, besonders *Urin*, *Schweiß*, *Ructus* und *Flatus*. Brech- und Abführmittel spielten eine große Rolle.

Die dritte und vierte Vorlesung wenden sich den alten *Griechen* zu und besprechen mit Wärme und eingehendstem Sachverständnis die klassische Periode der alten Medizin. Mit der Begründung der *akademischen Schule* ist die grundsätzliche Einführung *methodischer Untersuchungen an menschlichen Leichen* verknüpft. Damit erweiterte sich naturgemäß der Wirkungskreis der operativen Chirurgie. In *Alexandria* wurden *einzelne Verbrecher* einem Bericht von *Celsus* zufolge nicht nach dem Tode, sondern *bei Leb-*