

Untersuchungen zur Thermodynamik der bioelektrischen Ströme.

Erster Theil.

Von

Julius Bernstein, Halle a./S.

(Mit 2 Textfiguren und Tafel V.)

I. Einleitung.

Die an vielen lebenden Organen der thierischen und pflanzlichen Organismen beobachteten elektrischen Ströme sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wir constatiren dieselben an den Muskeln, den Nerven, an den secernirenden Drüsen und elektrischen Organen der Zitterfische wie an Pflanzengewebe, insbesondere der reizbaren Pflanzen, der Dronaca und Mimosa, aber auch an Pflanzensamen u. s. w. Es liegt die Vermuthung nahe, dass alle diese Ströme eine ähnliche, wenn nicht gleiche Ursache haben, und dass sie je nach den herrschenden Bedingungen des Baues und der chemischen Zusammensetzung der die Organe bildenden Zellen in verschiedener Kraft und Stärke auftreten.

Es sollen hier nicht von vornherein diejenigen specielleren Theorien, welche von E. du Bois-Reymond, L. Hermann, von dem Verfasser und in neuerer Zeit von Oker-Blom¹⁾ gegeben worden sind, als Ausgangspunkt der Betrachtung gewählt werden. Vielmehr sollen die elektrischen Ströme unter einem allgemeineren Gesichtspunkte behandelt werden, dessen Anwendung die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Thermodynamik und Elektrochemie gestatten. Diese Art der Behandlung ist ganz unabhängig von der speciellen Frage, welche chemischen und physikalischen Prozesse in

1) Thierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. II. Mittheilung. Die elektromotorischen Erscheinungen am ruhenden Froschmuskel. Dieses Archiv Bd. 84 S. 191. 1901.

den lebenden Organen bei der Stromerzeugung vor sich gehen. Erst wenn dies geschehen, werden die specielleren Theorien in Betracht gezogen werden.

II. Physikalische Vorbemerkungen.

Die ausgezeichneten Untersuchungen von W. Gibbs¹⁾ und v. Helmholtz²⁾ auf dem Gebiete der Thermodynamik haben zu einem wichtigen allgemeinen Princip der Energielehre geführt. v. Helmholtz theilt die bei einer Umwandlung betheiligte Energiemenge in zwei Formen, in die freie und in die gebundene Energie, ein. Die freie Energie ist derjenige Antheil, welcher sich vollständig in Arbeit umsetzen kann, während die gebundene Energie als solche in dem System verbleibt und nicht zur Arbeitsleistung verwendet werden kann. So wird die in der Dampfmaschine erzeugte Wärme nur zum Theil, etwa $\frac{1}{10}$ derselben, in mechanische Arbeit verwandelt, während $\frac{9}{10}$ als solche erscheint.

v. Helmholtz gelangte nun durch eine geistvolle Combination des ersten und zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie oder was dasselbe sagen will, der Erhaltung der Energie mit der Umwandlungsfähigkeit derselben, zu einem Satz von der allgemeinsten Bedeutung. Derselbe lässt sich in Worten folgendermassen ausdrücken: „Wenn in einem umkehrbaren, isothermen Process eine Umwandlung von Energie stattfindet, so ist die freie Energie gleich der gesammten Energie des Systems plus einer Grösse, welche gleich ist dem Product der absoluten Temperatur mit derjenigen positiven oder negativen Aenderung, welche die freie Energie unter sonst constanten Bedingungen mit der Zunahme der Temperatur erleidet.“

Nennt man also die gesammte umgesetzte Energie U , die freie Energie F , die absolute Temperatur T , so ist $\frac{dF}{dT}$ die Aenderung, welche die Energie bei wechselnder Temperatur erfährt, und die Helmholtz'sche Formel lautet demnach:

$$F = U + T \cdot \frac{dF}{dT} \dots \dots \dots (1).$$

1) Thermodynamische Studien. Deutsch von Ostwald. 1892.

2) Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Ges. Abh. Bd. 2 S. 979. 1882.
Siehe auch Riecke, Lehrbuch der Experimentalphysik S. 400 u. 346. 1896.

Da man nun im Stande ist, den sogen. Temperaturcoëfficienten der Kraft einer Energie $\left(\frac{dF}{dT}\right)$ experimentell zu ermitteln, so gelingt es in vielen Fällen diese Formel mit Erfolg anzuwenden.

Wendet man dieselbe auf eine umkehrbare¹⁾ Volta'sche Kette an, so bedeutet U die chemische Energie, welche in derselben in der Zeiteinheit umgesetzt wird, F bedeutet die elektrische Energie, welche durch das Product von elektromotorischer Kraft E und Stromstärke J ausgedrückt wird und welche, abgesehen von der Erwärmung der Leitung, die man so klein als möglich machen kann, vollständig in Arbeit verwandelt werden kann. Nehmen wir auch für die Stromstärke den Werth Eins an, so ist die elektrische Energie gleich E und die Formel für die Kette lautet:

$$E = U + T \cdot \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (2).$$

Die Werthe von E und U müssen in gleichen Maassen z. B. in Wärmemengen ausgedrückt sein.

Aus dieser Gleichung folgt, dass es drei Arten von Ketten geben muss.

Die erste Art ist diejenige, bei der die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur abnimmt, bei der also $\frac{dE}{dT}$ negativ ist. In diesem Falle ist daher U grösser als E , d. h. es wird mehr chemische Energie in ihnen umgesetzt, als zur Erzeugung der elektrischen Energie verbraucht wird, und die Ketten erwärmen sich daher beim Stromschluss mehr oder weniger.

Hierzu gehört die Mehrzahl der gebräuchlichen Ketten, z. B. die Grove'sche und Bunsen'sche Kette und viele andere.

Die zweite Art ist diejenige, bei der die elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur nicht ändert, bei der also $\frac{dE}{dT} = 0$ ist. In diesem Falle ist $E = U$, d. h. es wird die ganze chemische Energie in elektrische umgesetzt. Dieser Fall verwirklicht sich nahezu im Daniell'schen Element, wenn es aus Zink in Zinksulfat neben Cu in CuSO₄-Lösung besteht.

Die dritte Art endlich, welche die interessanteste ist, ist diejenige, bei der die elektromotorische Kraft mit zuneh-

1) Umkehrbar ist eine Kette, wenn durch den entgegengesetzten Strom der ursprüngliche Zustand derselben wieder hergestellt werden kann.

mender Temperatur wächst, wo also $\frac{dE}{dT}$ positiv ist. Bei dieser reicht die umgesetzte chemische Energie nicht aus, um die gelieferte elektrische Energie zu decken; also E ist hier grösser als U . Diese Ketten haben die merkwürdige Fähigkeit, die hierzu nöthige Energiemenge aus ihrem eigenen Wärmevorrath, resp. aus der Wärme der Umgebung zu schöpfen. Diese Ketten kühlen sich daher während des Stromschlusses ab.

Zu diesen Ketten gehört nach den Untersuchungen von Jahn¹⁾ z. B. eine solche aus Kupfer in Kupferacetat und Blei in Bleiacetat, also:



Der Strom geht von *Pb* durch die Flüssigkeit zum *Cu*; *Pb* löst sich auf und *Cu* wird abgelagert. Die Differenz der Verbindungswärme beider Metalle mit Essigsäure ist für 1 g Mol. $W = 16,523$. Die Kraft E dieses Elementes ist 0,47 643 Volt und entspricht in Wärme umgerechnet $W_1 = 46,12$ $E = 21,96$. Es muss also die Wärmemenge $W_1 - W = 5,437$ aus dem Wärmevorrath des Elementes bezogen sein. Soll der Vorgang isotherm vor sich gehen, so muss diese Wärmemenge von Aussen zugeführt werden. Die Gleichung (2) ergibt in diesem Fall für 20° C.

$$E = \frac{16,523}{46,12} + (273 + 20) \frac{dE}{dT} = 0,47643$$

woraus $\frac{dE}{dT} = + 4,32 \cdot 10^{-4}$ wird. Gockel hatte diese Grösse zu $3,85 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Noch besser stimmt die Rechnung mit der Beobachtung²⁾ bei der Kette:



Der Strom geht in derselben vom *Pb* zum *Cu*. Die Verbindungswärme *Pb*, *SO*₄ ist 73,80, diejenige von *Cu*, *SO*₄ 55,96, die Differenz $W = 17,84$. Die Kraft der Kette wurde bei 20° zu 0,61 Volt bestimmt, der Temperaturcoefficient $\frac{dE}{dT}$ ergab sich zu $7,7 \cdot 10^{-4}$.

Die Gleichung (2) würde also lauten:

$$E = \frac{17,84}{46,12} + 293 \cdot 7,7 \cdot 10^{-4} = 0,6115 \text{ Volt.}$$

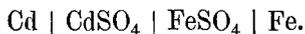
1) Wiedemann's Annalen Bd. 28 S. 21 und 491.

2) Chroustchhoff et Sitnikoff, Compt. rend. vol. 108 p. 937. Siehe Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphysik Bd. 3 S. 724. 1897.

Die dieser Kraft entsprechende Wärmemenge W_1 ist aber $E \cdot 46,12 = 28,13$. Also muss die Differenz $W_1 - W = 10,29$ aus dem Wärmevorrath der Kette genommen werden; dieselbe kühlt sich ab.

In diesen Beispielen wird durch den chemischen Process in der Kette Wärme erzeugt, die indess zur Erzeugung der elektrischen Energie nicht ausreicht. Der chemische Process ist im Ganzen ein *exothermer*.

Noch merkwürdiger aber ist es, dass es auch Ketten gibt, in denen der chemische Process im Ganzen ein *endothermer* ist, also Wärme absorhirt. Eine solche Kette ist nach den Untersuchungen von F. Braun¹⁾ eine solche aus Cadmium in Cadmiumsulfat und Eisen in Eisensulfat:



Der Strom fliesst vom Cadmium in der Kette zum Eisen, Cadmium geht in Lösung und Fe wird abgeschieden. Die Lösungswärme von Cd ist 179,6 und die von Fe ist 186,4. In diesem Falle ist also $W = -7,4$, und trotzdem wird elektrische Energie erzeugt, die einzig und allein aus dem Wärmevorrath des Systems stammt.

Die Kraft der Kette wurde zu 0,09 Daniell gemessen, etwa gleich 0,1 Volt.

Nehmen wir an, dass die Messung bei ungefähr 20° C. geschah, so würde die Gleichung (2) lauten:

$$0,1 = -\frac{7,4}{46,12} + 293 \frac{dE}{dT},$$

also
$$\frac{dE}{dT} = + 8,889 \cdot 10^{-4}.$$

Der Temperaturcoefficient ist ein verhältnissmässig grosser.

Es wird also in diesem Falle $W_1 = 0,1 \cdot 46,12$. Die Wärmemenge $W + W_1 = 12,012$ muss daher dem Wärmevorrath des Systems entnommen werden, um den chemischen und elektrischen Process zugleich zu unterhalten.

Stellt man die Kette in ein Calorimeter und führt nahezu die ganze elektrische Energie in eine nach Aussen gelegte Leitung, so muss die Wärme $W + W_1 = 12,012$ der Kette zugeführt werden, wenn der Process isotherm verlaufen soll. Ist die Leitung dagegen in den Calorimeter mit eingeschlossen, ohne dass der Strom darin

1) Wiedemann's Annalen Bd. 5, 16 und 17.

Arbeit leistet, so verwandelt sich die elektrische Energie daselbst wieder in Wärme, und dem Calorimeter wird nur die Wärmemenge $W = 7,4$ entnommen.

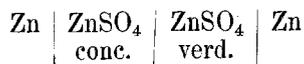
In allen Fällen, in welchen der Strom einer in ein Calorimeter gestellten Kette nach Aussen geleitet wird, ist die Stromwärme W_1 gleich der chemischen Wärme W minus der an das Calorimeter abgegebenen Wärme C .

$$W_1 = W - C.$$

Bei den Ketten der ersten Art sind W und C positiv und $W > C$, bei denen der zweiten Art ist W positiv und $C = 0$, bei denen der dritten Art ist C negativ und W entweder positiv oder auch negativ. In letzterem Falle muss, wenn Strom entstehen soll, der Absolutwerth von $C >$ als der von W sein.

Es ist schliesslich noch zu beachten, dass in der Helmholtz'schen Formel: $E = U + T \frac{dE}{dT}$ die Grösse U nur diejenige chemische Energiemenge bedeutet, welche demjenigen chemischen Process in der Kette entspricht, der dem Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse gemäss stattfindet; denn nur dieser Theil des chemischen Processes kann durch den entgegengesetzten Strom rückgängig gemacht werden. Finden noch andere secundäre chemische Prozesse in der Kette statt, so ist dieselbe in Bezug auf diese nicht umkehrbar, aber unter der gemachten Einschränkung in Bezug auf die Bedeutung der Grösse U kann man die Formel auch auf nicht umkehrbare Ketten anwenden¹⁾.

Zu der dritten Art von Ketten gehören aber schliesslich noch diejenigen, in denen gar keine Umsetzung chemischer Energie stattfindet. Das sind die von v. Helmholtz entdeckten Concentrationsketten²⁾. Die einfachste Form derselben besteht aus zwei gleichen Metallelektroden, welche in einer concentrirteren und verdünnteren Lösung desselben Metallsalzes stehen, z. B.



Der Strom geht von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung in der Kette.

1) Siehe: L. Poincaré, Quelques Remarques sur les théories de la pile voltaïque. Rapports présentés au congrès international de physique vol. 2 p. 403 u. 410. 1900.

2) Monatsber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877. Gesammelte Abhandlungen.

Da der chemische Process an der einen Elektrode in der Auflösung, an der anderen in Abscheidung gleicher Aequivalente Metall besteht, so ist die chemische Energie der Kette gleich Null.

In der Gleichung (2) ist also $U = 0$, und die Gleichung für die elektromotorische Kraft hat daher die Form:

$$E = T \cdot \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (3).$$

Die Kraft dieser Ketten steigt daher mit der Temperatur, also kühlen sich dieselben ebenfalls bei Stromschluss ab.

Der Ausdruck $\frac{dE}{dT}$ lässt nach v. Helmholtz eine bestimmte Berechnung zu, welche von dem Dampfdruck der concentrirten und verdünnten Lösung und gewissen Constanten abhängig ist. Zu dem gleichen Werthe führt die Theorie von Nernst¹⁾, welche die Kraft dieser Ketten aus dem osmotischen Druck der Lösungen und der Beweglichkeit der Ionen der Elektrolyte ableitet.

Nach der Nernst'schen Theorie erhält man für die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen desselben Elektrolyten von verschiedener Concentration unter der Annahme einer vollkommenen Dissociation der Moleküle in Ionen folgenden Ausdruck:

$$E = K \cdot T \cdot \frac{u - v}{u + v} \log. \text{ nat. } \frac{p_2}{p_1} \dots \dots \dots (4).$$

Hierin bezeichnen u und v die Beweglichkeiten des Kations und des Anions, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der beiden Lösungen. Die Constante K ist bei der Ausrechnung in Volts gleich $8,60 \cdot 10^{-5}$ zu setzen.

Setzen wir $p_2 > p_1$ und ist $u > v$, so ist E positiv, und der Strom geht von der concentrirteren Lösung 2 zur verdünnten Lösung 1. Man könnte sich vorstellen, dass bei der Diffusion des Moleküls das positive Ion (Kation) dem negativen Ion (Anion) vorangeht.

Ist dagegen $v > u$, so geht das negative Ion bei der Diffusion des Moleküls voran, und der Strom hat die umgekehrte Richtung.

Bei den Concentrationsketten, in welchen die metallischen Elektroden in den beiden ungleich concentrirten Lösungen stehen, kommt noch die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und den Lösungen in Betracht, und man erhält die Gleichung:

$$E_k = K \cdot T \cdot \frac{2v}{u + v} \log. \text{ nat. } \frac{p_2}{p_1}.$$

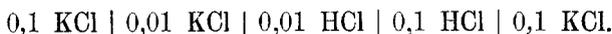
1) Elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 4 S. 129. 1889.

In diesem Falle bestehen die Elektroden aus dem Kation des Elektrolyten und sind in Bezug auf das Kation umkehrbar, d. h. der Process wird bei umgekehrter Stromesrichtung rückgängig.

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektroden erhält man, wenn das Anion in einer festen Verbindung der Elektroden vorkommt, z. B. bei Quecksilberelektroden, welche mit Calomel bedeckt sind, gegen verschieden concentrirte Lösungen eines Chlorides. Die Kraft solcher Ketten hat die Formel:

$$E_a = K \cdot T \cdot \frac{2u}{u+v} \log. \text{ nat. } \frac{p_2}{p_1}.$$

Endlich gibt es nach Nernst auch reine Flüssigkeitsketten, in denen die Elektroden beiderseits in gleich concentrirten Lösungen desselben Elektrolyts stehen, zwischen denen sich andere Flüssigkeiten befinden. In diesen fallen die Potentialdifferenzen an den Elektroden fort. Eine Kette dieser Art hat z. B. die Zusammensetzung:



Die Zahlen bedeuten Gramm-Aequivalente der Elektrolyte.

Als Elektroden wendet man in diesem Falle am besten die erwähnten Quecksilber-Calomel-Elektroden an. Die Potentialdifferenz zwischen 0,1 KCl und 0,1 HCl ist gleich und entgegengesetzt der zwischen 0,01 KCl und 0,01 HCl, da in Gleichung (4) $\log. \text{ nat. } \frac{p_2}{p_1}$ denselben Werth behält. Es bleiben also nur übrig die Potentialdifferenzen 0,1 HCl \mid 0,01 HCl und 0,1 KCl \mid 0,01 KCl. Nennen wir die Ionenbeweglichkeit in dem einen Elektrolyt u_1 und v_1 und die in dem anderen u_2 und v_2 , so ist die Formel für solche Kette:

$$E = K \cdot T \cdot \left(\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \right) \log. \text{ nat. } \frac{p_2}{p_1} \quad (5).$$

In dem angegebenen Beispiel geht der Strom von rechts nach links, da die Potentialdifferenz der Säurelösungen wegen der grossen Geschwindigkeit der *H*-Ionen bei Weitem überwiegt, während *K*- und *Cl*-Ionen nahezu gleiche Geschwindigkeiten haben.

Die Kraft dieser Ketten hängt, wie man sieht, nicht ab von der absoluten Differenz der Ionenbeweglichkeiten, sondern von der Differenz der Verhältnisse $\frac{u}{u+v}$ und $\frac{v}{u+v}$. Diese Verhältnisszahlen sind aber die sogen. „Ueberführungszahlen“ Hittorf's. Es kann daher

in der Formel (5) die Differenz $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ auch den Werth Null geben und $E = 0$ machen, wenn die Ueberführungszahlen in beiden Elektrolyten die gleichen sind, oder was dasselbe ist, wenn $\frac{u_1}{v_1} = \frac{u_2}{v_2}$ ist. Es muss also immer $\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} > < \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2}$ sein, wenn ein Strom auftreten soll.

Bei allen Concentrationsketten würden die Kräfte den absoluten Temperaturen proportional sein, wenn die Aenderungen der Beweglichkeiten mit der Temperatur für die Ionen eines Elektrolyten in derselben Lösung die gleichen wären, in welchem Falle die Werthe $\frac{u}{u+v}$, $\frac{v}{u+v}$ und $\frac{u-v}{u+v}$ bei allen Temperaturen constant bleiben würden. In der That hatte man nach den Versuchen von Hittorf und Arrhenius die Ueberführungszahlen der Ionen bei verschiedenen Temperaturen als constant angesehen und dementsprechend die Temperaturcoefficienten der Ionen für im Wesentlichen identisch und gleich dem Temperaturcoefficienten des Leitvermögens ($\lambda = u + v$) bei vollständiger Dissociation in sehr verdünnter Lösung gehalten. Indessen haben die späteren Versuche von Bein¹⁾ und die neueren Ergebnisse von Fr. Kohlrausch²⁾ zu sehr merklichen Unterschieden des Temperaturcoefficienten der Ionen geführt. Kohlrausch gibt z. B. für Na und Cl folgende Werthe an:

Beweglichkeiten bei 18° C.: $u_{Na} = 43,55$, $v_{Cl} = 65,44$, $u_H = 318$
 Temperaturcoefficienten: $\alpha_{Na} = 0,0244$, $\alpha_{Cl} = 0,0216$, $\alpha_H = 0,0153$.

Berechnen wir z. B. hiernach für eine von Nernst³⁾ untersuchte und berechnete Concentrationskette aus zwei Lösungen von NaCl ($\mu_1 = 0,125$ und $\mu_2 = 0,0125$ g Aeq. pro Liter) mit Calomel-elektroden, die elektromotorischen Kräfte für 18 und 32° C., so erhalten wir nach der Formel: $E = 0,860 T \frac{2u}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot 10^{-4}$ Volt. für 18° den Werth 0,046 V. und für 32° C. den Werth 0,0491 V.⁴⁾

1) Wiedemann's Annalen Bd. 48 S. 29—70. 1892.

2) Ueber die Temperaturcoefficienten der Ionen im Wasser u. s. w. Sitzungsberichte d. Berl. Akad. 1902 S. 572. 29. Mai.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 4 S. 161.

4) Diese Zahlen weichen von den Nernst'schen etwas ab, da ich die neueren Werthe für u und v benutzt habe.

Dagegen würde man nach Annahme der Proportionalität mit der absoluten Temperatur für 32° C. den Werth 0,0484 erhalten. Die Abweichung von der Proportionalität beträgt also in diesem Falle etwa + 1,43 %; α_u ist $> \alpha$.

Für eine Kette mit ClH ($\mu_1 = 0,1$, $\mu_2 = 0,01$) erhält man bei 18° den Werth $E_{18} = 0,0956$, $E_{32} = 0,09895$. Im Falle der Proportionalität mit T würde man $E_{32} = 0,1002$ erhalten. Die Abweichung beträgt - 1,23 %; α_u ist in diesem Falle $< \alpha_v$).

III. Physiologische Untersuchung.

Es ergibt sich aus dem Vorhergehenden, nach welcher Richtung die bioelektrischen Ketten untersucht werden müssen, um zu entscheiden, zu welcher Art von Ketten dieselben gehören. Auf diese Weise kann es gelingen zu ermitteln, ob die Stromenergie derselben nur von dem physikalischen Vorgange der Diffusion geliefert wird, ob sie also als Concentrationsströme anzusehen sind oder ob auch ein chemischer Process dabei betheiligt ist; und wenn letzteres der Fall ist, könnte es auch gelingen festzustellen, ob dieser chemische Process ein exothermer oder endothermer ist. Da nun ferner nach unseren wohlbegründeten Anschauungen über den Vorgang der Erregung die damit verbundene „negative Schwankung“ des Muskel- und Nervenstroms auf demselben Vorgange beruht wie die Entstehung der Ruhestrome von Längs- und Querschnitt, so werden wir die gewonnene Einsicht auch nach dieser Richtung verwerthen können. Es ist von mir mit Hülfe des Rheotoms gefunden worden, dass jede erregte Stelle der Muskel- oder Nervenfasern sich gegen jede ruhende Stelle derselben elektronegativer verhält²⁾. Wenn die so entstehende Potentialdifferenz sich, wie man annehmen darf, auf dieselbe Ursache zurückführen lässt wie die des Längs- und Querschnittes in der Ruhe, so geht daraus hervor, dass die thermodynamische Betrachtung der bioelektrischen Ströme von grosser Bedeutung für einen Einblick in den inneren Chemismus der lebenden Organe werden kann,

1) Ist $\frac{u}{u+v} < \frac{u(1+\alpha_u)}{u(1+\alpha_u)+v(1+\alpha_v)}$, so ist $\alpha_u > \alpha_v$, die Abweichung ist positiv; desgleichen umgekehrt.

2) Sitzungber. d. Berl. Akad. 1867 S. 72 u. 444. — Dieses Arch. 1868 S. 173. — Untersuchungen über den Erregungsvorgang u. s. w. 1871.

wie wir ihn durch keinerlei chemische Untersuchung derselben gewinnen könnten.

Die erste Frage, welche sich uns in dieser Richtung zur Beantwortung darbietet, ist die, ob und wie sich die elektromotorische Kraft der bioelektrischen Ketten mit der Temperatur ändert.

Ueber diesen Gegenstand existiren bereits ältere Versuche von L. Hermann¹⁾ am Muskel. Diese Versuche sind freilich von anderen Gesichtspunkten aus angestellt und daher sind in der Mehrzahl der Versuche nicht der ganze Muskel, sondern nur Theile desselben verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden²⁾. Doch lassen sich einige dieser Versuche auch für unsere Zwecke verwerthen. Es geht aus ihnen mit grosser Deutlichkeit hervor, dass die elektromotorische Kraft des Muskelstroms mit zunehmender Temperatur steigt, mit abnehmender Temperatur sinkt. Die Muskeln wurden in kleine Oelgefässe getaucht. Doch ist, wie Hermann selbst bemerkt³⁾, in seinen Versuchen zu berücksichtigen, dass „niemals die Temperatur des Oels mit der der eingetauchten Muskelsubstanz identificirt werden darf,“ und zwar, wie Hermann angibt, wegen der Kürze des Eintauchens und wie mir scheint, auch wegen der Kleinheit der Oelgefässe. Da es aber im Folgenden darauf ankommt, die Temperatur der Organe möglichst genau zu kennen und die Versuche auch auf die Nerven, die Drüsen und andere Organe auszudehnen, so habe ich eigene Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Ich benutzte hierzu die in umstehender Figur 1 abgebildete Vorrichtung. Dieselbe besteht aus dem dünnwandigen Glasgefäss *GG* von etwa $5\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und $3\frac{1}{2}$ cm Höhe, welches mit reinem Mandelöl angefüllt wird. Die mit einer Rinne versehene Korkplatte *KK* bedeckt dasselbe. Durch die Korkplatte gehen zwei schmale Streifen gebrannten Thones von 6—7 cm Länge, welche mit 0,6% *CINa*-Lösung getränkt sind und zur Ableitung des Stromes dienen, hindurch, ferner ein Thermometer *T* und ein ringförmiger Rührer *R*. Bevor der Deckel *K* aufgesetzt wird, wird an den eingesteckten Thonstreifen der Muskel, gewöhnlich der *Musc. sartorius* des Frosches, so befestigt, wie es die Figur zeigt, indem der Querschnitt desselben mit einem durchgezogenen Faden an dem

1) Pflüger's Arch. Bd. 4 S. 163. 1871.

2) Um zwischen der du Bois-Reymond'schen Molekulartheorie und der Hermann'schen Alterationstheorie zu entscheiden, was allerdings nicht gelang.

3) l. c. S. 174.

einen Streifen angeschlungen und der Längsschnitt in einer Einkerbung des anderen Streifens mit einem Faden lose befestigt wird. Statt des Querschnitts kann auch ein thermisch abgetötetes Ende des Muskels am Thonstreifen angeschlungen werden. Ist das Ganze bei Zimmertemperatur zusammengesetzt, so kann nach einer Messung das Gefäss durch ein umgebendes Mantelgefäss erwärmt oder abgekühlt werden, oder es kann auch das Oelgefäss nach unten ab-

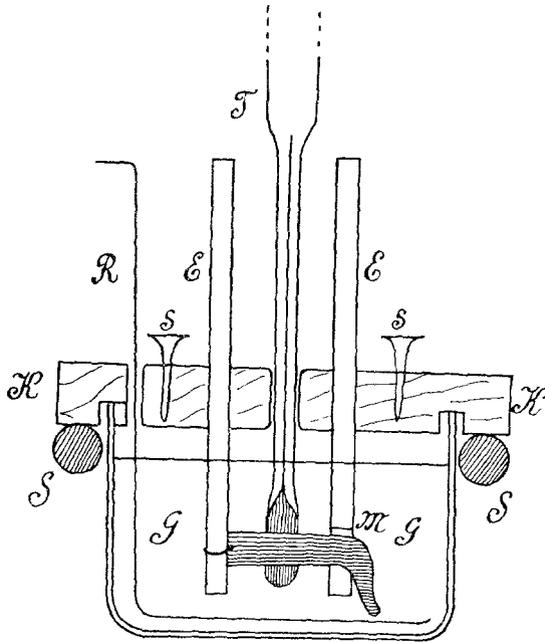


Fig. 1.

geschoben und durch ein abgekühltes oder erwärmtes ersetzt werden, während alles Uebrige in der Lage bleibt. Der Korkdeckel ruht auf einem Metallring *S* eines Stativs, und das Oelgefäss ist an demselben durch ein um die Stifte *SS* geschlungenes Kautschukband festgehalten. An die Streifen *EE* werden die unpolarisierbaren Elektroden zum Galvanometer angelegt. Die Kraft wurde nach der Compensationsmethode gemessen. Die Kraft des compensirenden Normal-Daniell wurde nach Kittler zu 1,059 Volt bei 18° C. angenommen.

Ich lasse einige Versuche dieser Art folgen und schliesse hieran auch einige brauchbare Beispiele aus den Hermann'schen Versuchen (zweite Reihe derselben s. l. c.). In der ersten Colonne ist,

die Zeit vermerkt, in der zweiten die Kraft in Compensatormaassen, in der dritten die Kraft in Volt, in der vierten t die Temperatur in Celsius, in der fünften T die absolute Temperatur, in der sechsten B Bemerkungen.

Versuche am Muskel.

Zuerst wurde eine Anzahl von Versuchen angestellt, in denen der Muskel möglichst schnell auf zwei verschiedene Temperaturen gebracht wurde, indem zwei Oelgefässe von bestimmter Temperatur bereit gehalten und in die Vorrichtung, wie oben beschrieben, eingesetzt wurden. Die höchsten und niedrigsten Temperaturen wurden abgelesen und gleichzeitig die Kräfte am Compensator gemessen. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, die Mittel der höheren und niederen Temperaturen und der entsprechenden Kräfte mit einander verglichen. Da der Muskelstrom mit dem Absterben des Muskels beständig an Kraft abnimmt, so konnte nur auf diese Weise ein Vergleich gewonnen werden.

Sind demnach diese Mittelwerthe der niederen und höheren Temperatur (absoluten) T_1 und T_2 , die entsprechenden elektromotorischen Kräfte E_1 und E_2 , und wenden wir auf diesen Fall die Formel: $E = U + T \frac{dE}{dT}$ an, indem wir die Voraussetzung machen, dass der Temperaturcoefficient $\frac{dE}{dT}$ innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen nahezu constant bleibt, so würden wir erhalten:

$$U = \frac{E_1 T_2 - E_2 T_1}{T_2 - T_1}.$$

Von der Grösse U nehmen wir auch zunächst an, dass sie im vorliegenden Falle eine constante Grösse innerhalb der Versuchsgrenzen ist und diejenige Menge chemischer Energie bedeutet, welche nach dem Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse in Action tritt, wenn die Einheit der Elektrizitätsmenge durch die Kette hindurch gegangen ist¹⁾. Inwieweit aber diese gemachten Voraussetzungen in Wirklichkeit zutreffen, werden wir nach erhaltenem Resultate zu discutiren haben.

Ich lasse nun einige Versuche folgen, in denen am Schluss die berechneten Werthe von U angegeben sind.

1) Die Grösse U (chemische Wärme oder Wärmetönung) ist in Wirklichkeit von der Temperatur nicht ganz unabhängig, doch kann innerhalb der Temperaturgrenzen von 0—36° die Aenderung derselben wohl vernachlässigt werden.

Versuchsreihe I.

Versuch 1.

5. März 1902. M. sartorius.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
12 10	262	526,9	18	291	In Luft
12 15	256	—	18,3	291,3	In Oel
12 20	230	—	—	—	Kaltes Oel
12 25—29	230	—	4,3	277,3	
12 25—29	—	—	4	277	
12 32	227	459,65	3,7	276,7	Warmes Oel
12 35	232	469,3	17	290	
Mittel.					
—	—	459,65	—	276,7	
—	—	498,1	—	290,5	

$$U = -31,16 \cdot 10^{-4} \text{ Volt (mal } i = 1).$$

Versuch 2.

6. März 1902. M. sartorius, ebenso. Thermischer Querschnitt.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
11 55	170	348,02	18	291	In Oel.
12 14	141	290,29	8,5	281,5	
12 20	144	296,3	18	291	
12 35	136	280,26	8	281	
12 42	141	290,29	17,8	290,8	
Mittel.					
—	—	285,27	—	281,25	
—	—	311,2	—	290,93	

$$U = -468,18 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Versuch 3.

7. März 1902. M. sartorius, ebenso. Mechanischer Querschnitt.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
12 18	269	540,35	20	293	In Oel
12 20	244	492,47	7	280	
12 28	252	507,84	19	292	
12 34	230	465,45	7	280	
12 40	234	473,2	19,3	292,3	
12 45	211	428,56	8,5	281,5	
12 50	219	444,12	20,3	293,3	
12 55	205,5	412,01	7	280	
1 00	214	434,4	19,5	292,5	

Mittel von Versuch 3.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
—	—	449,60	—	280,37	
—	—	483,98	—	292,62	

$$U = - 36,8 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Versuch 4.

8. März 1902. M. sartorius, ebenso wie 3.

a)

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
11 30	260	523,18	20	293	In Oel
11 35	232	468,24	4,8	277,8	
11 40	241,5	487,67	19,7	292,7	
11 50	204	414,9	6,8	279,8	
11 55	215	436,35	19,7	292,7	

Mittel.

—	—	441,57	—	278,8
—	—	482,40	—	292,8

$$U = - 37,14 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

b)

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
12 7	201,5	410,02	3	276	Derselbe Muskel
12 15	216,5	439,27	20	293	
12 18	201	409,02	3	276	
12 20	195	397,27	0,3	273,3	
12 25	214,5	434,36	20	293	
12 27	197	401,21	3	276	
12 30	193,5	394,34	0	273	
12 34	213,5	433,43	20	293	

Mittel.

—	—	406,75	—	276
—	—	435,85	—	292,92

$$U = - 6,7375 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Versuch 5.

28. März 1902. M. sartorius.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
11 8	560	443,62	18,5	291,5	
11 11	565	—	31	304	
11 15	525	—	19,5	292,5	

Versuch 5 (Forts.).

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
11 20	531	—	30,5	303,5	
11 25	509	—	19,5	292,5	
11 27	505	—	19	292	
11 29	500	—	18,5	291,5	
11 32	519	—	30,2	303,5	
11 35	500	—	20	293	
11 40	509	—	30,2	303,2	
11 45	489	—	20	293	
11 50	489	—	30,2	303,2	
11 55	470	—	20	293	
12 00	498	—	30,3	303,3	
12 5	472	—	19,8	292,8	

Mittel.

—	502,17	397,81	—	292,49
—	514,29	407,41	—	303,37

$$U = + 139,42 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Versuch 6.

29. März 1902. M. sartorius.

Zeit	Compen- sator	Kraft in Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
h /					
12 15	470	372,3	19	292	
12 19	491	—	31,5	304,5	
12 23	460	—	19,2	292,2	
12 27	480	—	31,3	304,3	
12 32	460	—	19,5	292,5	
12 36	473	—	31	304	
12 40	457	—	19,5	292,5	
12 45	471	—	31	304	
12 49	451,5	—	19,3	292,3	
12 56	468	—	30,8	303,8	
1 01	444	—	19	292	
1 07	456	—	30,6	303,6	
1 11	445	—	19	292	
1 16	458	—	30,8	303,8	
1 20	443	—	18,8	291,8	
1 24	456	—	31	304	
1 29	436	—	18,5	291,5	
1 32	456	—	31,3	304,5	
1 36	438	—	18,6	291,6	

Mittel.

—	450,45	356,84	—	292,04
—	467,66	370,46	—	304,01

$$U = + 25,832 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Man ersieht aus den Versuchen, dass die elektromotorische Kraft des Muskelstroms im Allgemeinen mit der Tem-

peratur steigt und dass dieselbe sich in merklichem Grade einem der absoluten Temperatur proportionalem Werthe nähert. Die angeführten Versuche ergeben ferner, dass man unter den gemachten Annahmen Werthe für U erhält, welche zwischen den Temperaturen $0-15-20^{\circ}$ C. negativ und zwischen den Temperaturen $18-20-32^{\circ}$ C. positiv ausfallen. In keinem Falle erscheinen die elektromotorischen Kräfte den absoluten Temperaturen genau proportional, wie man es bei einer Concentrationskette unter gleichbleibender Zusammensetzung voraussetzen müsste, wenn die Temperaturcoefficienten der Grössen u und v nicht merklich von einander abweichen. Indess sehen wir, dass die Abweichung von der Proportionalität zuweilen nicht sehr gross ist.

Berechnet man nach der Proportion: $T_1 : T_2 = E_1 : E_2$ Werthe für E_2 in denjenigen Versuchen, in welchen die Temperatur zwischen 0 und 20° C. lag, so erhält man für E_2 kleinere Werthe als die beobachteten, wie folgende Zahlen ergeben:

	T_1	T_2	E_1	E_2		Abweichung %
1.	276,7	290,5	459,65	498,1 482,57	beob. ber.	+ 3,22
2.	281,25	290,93	285,27	311,2 295,04	beob. ber.	+ 5,14
3.	280,37	292,61	449,60	483,98 469,24	beob. ber.	+ 3,14
4 a.	278,8	292,8	441,57	482,40 463,74	beob. ber.	+ 4,02
4 b.	276	292,92	406,75	435,85 431,71	beob. ber.	+ 0,94

Berechnet man hingegen aus denjenigen Versuchen, in welchen die Temperatur innerhalb $18-32^{\circ}$ C. schwankte, dieselben Werthe für E_2 nach dieser Proportion so ergeben sich grössere Werthe hierfür als die beobachteten:

	T_1	T_2	E_1	E_2		Abweichung %
5.	292,49	303,37	502,17	514,29 520,84	beob. ber.	- 1,27
6.	292,04	304,01	450,45	467,66 468,96	beob. ber.	- 0,28

1) Zu ähnlichen Resultaten gelangt man aus einigen verwerthbaren Hermann'schen Versuchen, in denen der Muskel nicht vorher theilweise erwärmt

Es folgt aus den Beobachtungen, dass beim Muskelstrom E nicht als eine lineare Function von T dargestellt werden kann, dass vielmehr der Temperaturcoefficient $\frac{dE}{dT}$ innerhalb der angewendeten Temperaturgrenzen von $0-32^{\circ}$ C. zwar positiv ist, aber nicht als constant angesehen werden kann. Derselbe nimmt offenbar mit steigender Temperatur im Ganzen ab. Construirem wir eine Curve für

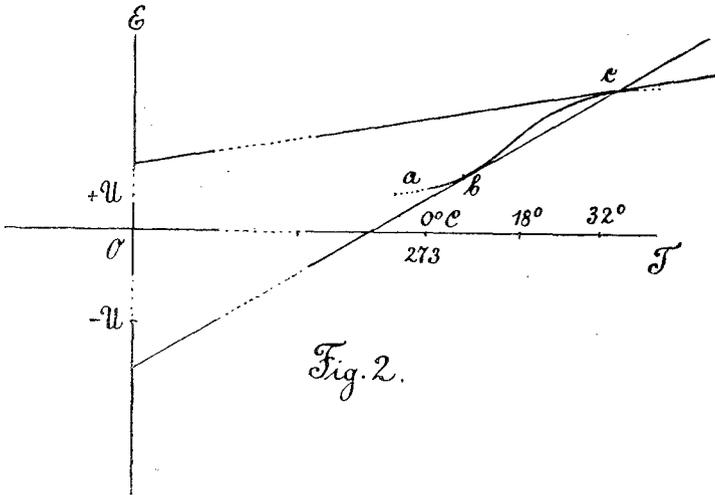


Fig. 2.

den Verlauf der Kraft E als Ordinate auf der Abscisse von T (Fig. 2), so erhalten wir eine nach oben anfangs schwach concav oder nahezu gerade, dann stärker convex aufsteigende Curve $abcd$. Betrachten wir die in b und c angelegten Tangenten als zusammenfallend mit der mittleren Richtung aller Tangenten zwischen $0-18^{\circ}$ und $18-32^{\circ}$ C., so schneiden diese auf der Ordinatenachse E die Werthe $-U$ und $+U$, vom Nullpunkte gerechnet, ab, wie wir sie in der Rechnung

war: zweite Reihe (l. c.). Ich führe nur die von mir genommenen Mittelwerthe für E_1 , E_2 , T_1 und T_2 an und die ebenso wie oben berechneten Werthe für U (in Compensatorgraden) und E_2 .

Vers.	T_1	T_2	E_1	E_2		U	
1.	273	291	185	207 197	beob. ber.	- 148,61	Muskel schon vorher theilweise erwärmt
2.	273	291	272	303 290	beob. ber.		
6 d.	296	309	265	271 277	beob. ber.	+ 128,5	

erhalten haben. Zwischen den Punkten *b* und *c* der Curve aber gibt es einen, dessen Tangente gerade den Nullpunkt der Coordinaten treffen würde, für den also $U = 0$ sein würde. Diese Resultate sind nur dadurch zu erklären, dass im Werthe $\frac{dE}{dT}$ sich eine Grösse mit der Temperatur continuirlich ändert, dass diese Aenderung aber eine reversible ist, da dieselbe mit dem Wechsel der Temperatur in demselben Sinne wechselt, abgesehen von der zeitlichen Aenderung. Nun ist es jedoch im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass eine Aenderung der die Kette zusammensetzenden Körper mit der Temperatur in dem Sinne stattfinden sollte, dass ein bei der Erzeugung der elektrischen Energie betheiligter chemischer Process bei den niederen Temperaturen einen negativen und bei den höheren einen positiven Wärmewerth annehmen sollte. Man wird vielmehr mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern dürfen, dass U in Wirklichkeit Null ist, d. h. dass überhaupt ein chemischer Process nicht als directe Energiequelle für die elektrische Energie des Muskelstroms anzusehen ist. Es würde also hienach der Muskelstrom in die Reihe der Concentrationsströme gehören, und es würde demnach zu untersuchen sein, ob sich mit dieser Annahme das Resultat der Beobachtungen vereinigen lässt. Hingegen ist nicht ausgeschlossen, dass ein chemischer Process die Ursache der Concentrationsänderung sein kann, welche den Strom zur Folge hat.

Betrachten wir also die Kette des Muskels als eine Concentrationskette, dann können wir die Nernst'sche Formel für dieselbe anwenden. Wir müssen aber zu diesem Zwecke gewisse Voraussetzungen über die Zusammensetzung dieser Kette machen. Folgen wir der auf Grund der Hermann'schen Alterationstheorie gemachten Annahme von Oker-Bloom¹⁾, dass am Querschnitt durch die hier stattfindende chemische Veränderung ein Elektrolyt entsteht, welches einerseits in die Faser, andererseits vom Querschnitt aus in die umgebende Flüssigkeit (resp. Elektrode) hineindiffundirt, und dass die Beweglichkeiten der beiden Ionen desselben in der Faser und der umgebenden Flüssigkeit am Querschnitt verschiedene seien, so kann auf diese Weise allerdings ein Strom erzeugt werden. Aber es genügt hierzu nicht, dass die Differenzen der Beweglichkeiten

1) l. c.

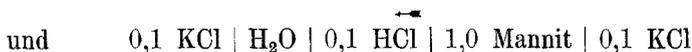
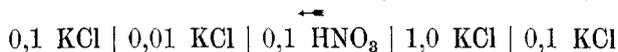
nach beiden Seiten verschieden gross seien, sondern es müssen auch die Ueberführungszahlen der Ionen nach beiden Seiten verschiedene sein (s. S. 528). Sind die Beweglichkeiten in der umgebenden Flüssigkeit u und v und in der Faser u' und v' , und ist $u - v \lesseqgtr u' - v'$, so würde doch kein Strom entstehen, wenn $\frac{u}{u+v} = \frac{u'}{u'+v'}$, $\frac{v}{u+v} = \frac{v'}{u'+v'}$ sein würde. Ist die Concentration des Elektrolyten am Querschnitt P , an dem abgeleiteten Längsschnittpunkte p und in der umgebenden Flüssigkeit π und $P \gg p \gg \pi^1$, so ist nach Formel (5):

$$E = K \cdot T \left(\frac{u' - v'}{u' + v'} \ln \frac{P}{p} + \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{p}{\pi} + \frac{u - v}{u + v} \ln \frac{\pi}{P} \right)$$

oder

$$E = K \cdot T \left(\frac{u' - v'}{u' + v'} - \frac{u - v}{u + v} \right) \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots (I).$$

Es müssen also die Ueberführungszahlen der Ionen des Elektrolyten in der Faser und der umgebenden Flüssigkeit verschieden sein, wenn E einen positiven oder negativen Werth haben soll. Nun existiren bisher keine genaueren Versuche über die Aenderungen der Ueberführungszahlen in verschiedenen Lösungen. Nach den Untersuchungen von Arrhenius²⁾ muss man indess annehmen, dass die Ueberführungszahlen im Allgemeinen durch Zusatz von Nichtleitern sich merklich ändern, doch dürften diese Aenderungen durch kleine Zusätze von Nichtleitern (Alkohole, Aether, Glycerin, Zucker) bis zu 10% sehr gering sein³⁾. Oker-Bloom (l. c.) beobachtet nun, dass Ströme auftreten, wenn ein Elektrolyt nach der einen Seite in eine verdünnte, nach der anderen Seite in eine concentrirtere oder mit einem Nichtleiter vermischte Lösung hineindiffundirt; z. B.:

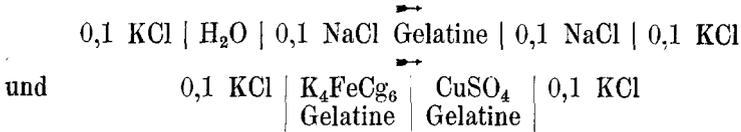


Ebenso verhielt sich eine Combination von Flüssigkeiten mit Gelatinekörpern, z. B.:

1) p kann man nicht als Null ansehen, sonst würde die Kraft unendlich gross werden.

2) Ueber die Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 9 S. 487, siehe S. 502. 1892.

3) Die von Lenz bei alkoholischen Lösungen gefundenen Unterschiede für J in JK und CrO_4 in CrO_4K_2 liegen in den Grenzen der Versuchsfehler.



Die stärksten hierbei beobachteten Ströme bei 1,0 Milchsäure und KH_2PO_4 erreichten eine Kraft von 78 und 54 Millivolt, was der des Muskelstroms ungefähr gleichkommt. Die Entstehung dieser Ströme kann nach der Nernst'schen Theorie der Flüssigkeitsketten nur darauf zurückgeführt werden, dass die Werthe $\frac{u}{u+v}, \frac{v}{u+v}$, also auch $\frac{u-v}{u+v}$ nach der einen und anderen Richtung verschieden sind. Diese Ströme werden um so grössere Kraft haben, je grösser die Differenz $\left(\frac{u'-v'}{u'+v'} - \frac{u-v}{u+v}\right)$ wird, und diese erreicht ein Maximum, wenn u' oder $v' = 0$ ist, d. h. wenn das eine Ion in dem betreffenden Medium nicht durchgelassen wird. Es ist dies nach den Beobachtungen von W. Ostwald ¹⁾ bei halbdurchlässigen Membranen für bestimmte Ionen der Fall, z. B. bei einer Membran von Ferrocyan kupfer für die Ionen von Cu, SO_4 und $\text{Fe}(\text{CN})_6$, während die Ionen von K und Cl hindurchtreten können. Auf diese Beobachtungen hin hat Ostwald zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass „nicht nur die Ströme in Muskeln und Nerven, sondern auch namentlich die räthselhaften Wirkungen der elektrischen Fische durch die Eigenschaften der halbdurchlässigen Membranen ihre Erklärung finden werden“ ²⁾. In der That wissen wir, dass nach Pfeffer's Untersuchungen die Plasmahaut der Pflanzenzelle für gewisse Stoffe impermeabel ist, und für die Plasmagebilde vieler thierischer Zellen ist dies in hohem Grade wahrscheinlich. Nehmen wir also in der Substanz der Muskelfaser irgendwo (Fibrille, Sarkoplasma) eine Undurchgängigkeit für ein Ion, z. B. für das Anion des Elektrolyten, an, so ist $v' = 0$, und wir erhalten:

$$E = K \cdot T \cdot \frac{2v}{u+v} \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots \text{(II)}$$

Eine zweite Annahme über die Zusammensetzung der Concentrationskette im Muskel bestände darin, dass die in der un-

1) Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände. Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 6 S. 71. 1890.
 2) l. c. S. 80.

verletzten Muskelfaser schon enthaltenen Elektrolyte, also insbesondere die unorganischen Salze, z. B. das KH_2PO_4 , die Ursache der Potentialdifferenzen des verletzten Muskels seien. Denken wir uns, dass diese Elektrolyte aus dem Querschnitt der Fibrillen ungehindert in die umgebende Flüssigkeit diffundiren, während sie am Längsschnitt durch die lebende Sarkoplasmahaut daran gehindert werden, weil sie für ein Ion derselben, z. B. für das Anion (PO_4^- u. s. w.), mehr oder weniger impermeabel ist, so entstünde auf der Oberfläche der Fibrille eine elektrische Doppelschicht, welche nach innen negative, nach aussen positive Spannung besitzen würde. Ja, diese elektrische Doppelschicht müsste auch in der unverletzten Faser vorhanden sein, könnte aber nur bei Verletzung oder bei der Reizung (negative Schwankung) zum Vorschein kommen. Diese Annahme würde als eine Präexistenztheorie erscheinen; da in ihr die halbdurchlässige Membran eine wesentliche Rolle spielt, so will ich sie der Kürze halber „die Membrantheorie“ nennen. Dass am Querschnitt die Diffusion geringeren Widerstand findet, kann darin seine Ursache haben, dass hier der Zellsaft (Paraplasma) sich frei mit der Aussenflüssigkeit berührt. Dies würde bei jeder verletzten Zelle der Fall sein. Eine Alteration der Protoplasma-Substanz am Querschnitt kann man aber ausserdem annehmen. Die Formeln für die Kraft würden in beiden Fällen identisch sein; denn wenn wir die Concentration in der Faser P und in der Aussenflüssigkeit p nennen, u , v , u' und v' die Ionenbeweglichkeiten in der Aussenflüssigkeit und in der Plasmahaut, so erhalten wir für die Kräfte wieder die Formeln I und II.

Es bleibt uns daher die Aufgabe, zu ermitteln, ob die für die Concentrationskette des Muskels aufgestellten Formeln I oder II sich durch die Messungen der Kraft bei verschiedenen Temperaturen bestätigen lassen. Würden die Grössen u , v und u' , v' denselben Temperaturcoefficienten haben, so würden $\frac{u-v}{u+v}$ und $\frac{u'-v'}{u'+v'}$ bei verschiedenen Temperaturen constant bleiben, und die Kräfte der Concentrationskette müssten, wie schon oben hervorgehoben (S. 529), den absoluten Temperaturen proportional wachsen. Die Abweichung von der Proportionalität beträgt aber bei Concentrationsketten aus ClNa und ClH nach obiger Berechnung bei Differenzen von 14°C . etwa $+1,43\%$ und $-1,23\%$; beim Muskel schwanken sie nach

Tabelle (S. 537) zwischen 0 und 18° C. von +0,94 bis +5,14 % und zwischen 18—32° C. von —0,28 bis —1,27 %. Es ist also hiernach sehr wahrscheinlich, dass beim Muskelstrom die Abweichung von der Proportionalität im Wesentlichen aus derselben Ursache entspringt wie bei den gewöhnlichen Concentrationsketten, die wir künstlich zusammensetzen, nämlich aus der Verschiedenheit von α_u und α_v . Da aber die Abweichung von 0—18° einen positiven, von da ab einen negativen Werth hat, wie die Curve *abc* (Fig. 1) angibt, so würde hiernach folgen, dass von 0—18° der Temperaturcoefficient $\alpha_v > \alpha_u$ und von da ab $\alpha_u > \alpha_v$ wäre¹⁾. Dies ist aber nicht zulässig, soweit wir die Werthe α als Constante betrachten. Es muss diese Aenderung der Curve *abc* also einen besonderen Grund haben, den wir noch aufzusuchen haben.

Eine besondere Complication für die Muskelkette besteht nun noch darin, dass durch das Absterben des Muskels d. h. durch den damit verbundenen chemischen und physikalischen Process, eine beständige zeitliche Aenderung in der Constitution der Kette erfolgt. Wir haben diesen Einfluss zwar durch mehrfache abwechselnde Wiederholungen der Beobachtungen bei zwei verschiedenen Temperaturen und Ermittlung eines Mittelwerthes für jede Temperatur zu eliminiren gesucht, da aber die zeitliche Aenderung nicht der Zeit proportional fortschreitet und die einzelnen Beobachtungen nicht in genau gleichen Zeitintervallen gemacht werden können, so sind die gewonnenen Mittelwerthe doch mit nicht unerheblichen Fehlern behaftet. Bedenkt man diesen Umstand, so wird es hiernach schon sehr wahrscheinlich, dass wir die Kette des Muskels in Wirklichkeit als eine Concentrationskette anzusehen haben. Um diese Folgerung zu bestätigen, würde es nothwendig sein, die Formeln I oder II durch genauere Messungen und Berechnungen unter Berücksichtigung der zeitlichen Aenderung durch Absterben und der fraglichen Temperaturcoefficienten von u , v , u' , v' zu verificiren.

Ich habe daher die Versuche in anderer Weise angestellt wie oben, indem der Muskel langsamer, d. h. innerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Stunde etwa, abgekühlt und wieder erwärmt wurde (resp. umgekehrt) und

1) Ist $\frac{v}{u+v} < \frac{v(1+\alpha_v)}{u(1+\alpha_u)+v(1+\alpha_v)}$, dann ist $\alpha_v > \alpha_u$, die Abweichung also positiv, und ebenso umgekehrt.

die Kräfte in Intervallen von etwa zu 2° mit Angabe der Zeit gemessen wurden. Es wurde dann nicht der einfache arithmetische Mittelwerth für jede Temperatur aus dieser Beobachtungsreihe genommen, sondern es wurde aus einer für das zeitliche Sinken der Kraft durch Absterben als wahrscheinlich construirten Curve derjenige Mittelwerth berechnet, den die Kraft bei jeder Temperatur zu demjenigen Zeitpunkte gehabt hätte, in welchem die Kraft bei der niedrigsten oder höchsten Temperatur der Beobachtungsreihe gemessen wurde.

Als Curve für das zeitliche Absinken der Kraft durch das Absterben wurde eine logarithmische als Annäherung angenommen, indem man voraussetzt, dass die Veränderung um so langsamer erfolgt, je weiter sie schon vorgeschritten ist, und demgemäss die Kraft um so langsamer sinkt, je schwächer sie geworden ist. Wenn auch in den ersten Werthen nach Anlegung des Querschnitts die Kraft zuweilen steigt und sich oft kurze Zeit constant hält, so vergeht doch in unseren Versuchen durch die Vorbereitung der oben beschriebenen Anordnung bis zur Abkühlung oder Erwärmung im Oelgefäss so viel Zeit, dass der Versuch schon im Stadium eines meist schnellen Absinkens der Kraft beginnt. Setzt man demnach für die Zeiteurve der Kraft die Formel:

$$E = E_0 e^{-at} \quad (a)$$

an, wo E_0 die anfängliche Kraft für $t = 0$ bedeutet, und nennt man E_m die zu berechnende Kraft in dem mittleren Zeitmoment t_m , in welchem die Kraft bei höchster oder niedrigster Temperatur der Versuchsreihe gemessen wird, nennt man ferner die gemessene Kraft bei einer bestimmten Temperatur beim Hingange E_x zur Zeit t_x und beim Rückgange E_n zur Zeit t_n , so hat man zur Berechnung von E_m die Formel:

$$\log E_m = \log E_x - \frac{t_m - t_x}{t_n - t_x} (\log E_x - \log E_n) \quad . . (b).$$

Es ist hierbei allerdings noch angenommen, dass der stattfindende Wechsel der Temperatur an sich auf die zeitliche Aenderung der Kraft keinen wesentlichen Einfluss ausgeübt hat, dass vielmehr bei jeder Temperatur der zeitliche Ablauf der Formel (a) entsprechen würde und nur die Constante a für jede Temperatur einen anderen Werth habe. Auch sind, wie in dem früheren Versuche die Temperaturen absichtlich nicht unter Null und über 32° C. variirt worden, um den Muskel nicht zu schädigen; denn innerhalb

dieser Temperaturgrenzen kann ja der Muskel im lebenden Körper des Frosches nahezu gleich gut functioniren. Es ist also wohl anzunehmen, dass sich innerhalb dieser Temperaturen die Constitution der die Muskelkette zusammensetzenden chemischen Körper nicht wesentlich ändert, wie wir schon oben geschlossen haben. Beziehen wir diese Betrachtungen auf eine Concentrationskette angenommener Art, so hiesse dies, dass *cet. par.* sich die Concentrationen P und p innerhalb dieser Temperaturgrenzen nicht wesentlich ändern¹⁾. Dagegen haben wir uns zu denken, dass die zeitliche Aenderung der Kraft von einer Aenderung in der Constitution der Kette abhängig ist. Der Strom würde bis Null sinken, wenn in Formel I entweder p bis P wächst, oder wenn u' und v' allmählich gleich u resp. v werden. Beide Aenderungen werden als die Folge einer chemischen Aenderung des Faserinhaltes beim Absterben zu betrachten sein, nach der Kette erster Art durch Entstehung eines Elektrolyten beim Absterben, nach der Kette zweiter Art durch Verlust der Impermeabilität des Faserinhaltes für eines der beiden Ionen.

Wenn man nun auf diese Weise aus einer Versuchsreihe wahrscheinliche Mittelwerthe der Kraft für eine Anzahl verschiedener Temperaturen gewonnen hat, so würde zu versuchen sein, aus einer geeigneten Zahl von Beobachtungen in der Formel I oder II die darin befindlichen Constanten zu berechnen und durch Einsetzung derselben die Werthe der Kraft für die übrigen Beobachtungen zu berechnen. Gehen wir von der Formel I aus:

$$E = K T \left(\frac{u' - v'}{u' + v'} - \frac{u - v}{u + v} \right) \ln \frac{P}{p}$$

und betrachten die Temperatur von $18^\circ \text{C.} = 291^\circ$ der absoluten Scala $= T_0$ als diejenige, für welche die Werthe u, v, u', v' , wie es gewöhnlich üblich ist, festgesetzt seien, und nennen wir die Temperaturcoefficienten derselben hierauf bezogen α, β und α', β' , so erhalten wir eine Reihe von Gleichungen, welche lauten:

$$\frac{u' - v'}{u' + v'} - \frac{u - v}{u + v} = \frac{E_0}{K T_0 \ln \frac{P}{p}} = \frac{A_0}{C}$$

$$\frac{u' (1 + \alpha' t_1) - v' (1 + \beta' t_1)}{u' (1 + \alpha' t_1) + v' (1 + \beta' t_1)} - \frac{u (1 + \alpha t_1) - v (1 + \beta t_1)}{u (1 + \alpha t_1) + v (1 + \beta t_1)} = \frac{A_1}{C} \text{ etc.,}$$

1) Unterhalb und oberhalb derselben würden natürlich beim Erfrieren und bei der Wärmestarre solche Aenderungen eintreten.

indem man $\frac{T}{E} = A, K \ln \frac{P}{p} = C$ und $t_1, t_2 \dots$ gleich $T_1 - T_0, T_2 - T_0 \dots$

setzt. Setzen wir ferner $\frac{u}{v} = x$ und $\frac{u'}{v} = x'$, so haben wir die sieben Unbekannten $x, x', \alpha, \beta, \alpha', \beta', C$. Diese Formeln habe ich wegen der Umständlichkeit der Rechnung und der grossen Zahl von Unbekannten nicht benutzt. Bedienen wir uns dagegen zur Prüfung unserer Versuche der Formel II:

$$E = K T \frac{2v}{u+v} \ln \frac{P}{p}$$

und setzen hier $2K \ln \frac{P}{p} = C$ und $A = \frac{E}{T}$ so erhalten wir Gleichungen, welche lauten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{x+1} &= \frac{A_0}{C}, \\ \frac{(1+\beta t_1)}{x(1+\alpha t_1) + (1+\beta t_1)} &= \frac{A_1}{C} \\ &\text{u. s. w. bis} \quad \frac{A_n}{C}, \end{aligned}$$

in denen die vier Unbekannten x, α, β und C vorkommen.

Aus drei durch die Beobachtung gegebenen Werthen von $A = \frac{E}{T}$ kann man aber, ohne die Unbekannten zu kennen, in diesem Falle alle anderen Werthe von A für gegebene T berechnen nach der Formel:

$$A_n = \frac{A_c (A_b - A_0) t_c \cdot t_n - A_b (A_c - A_0) t_b t_n + A_0 (A_c - A_b) t_b t_c}{(A_b - A_0) t_c \cdot t_n - (A_c - A_0) t_b t_n + (A_c - A_b) t_b t_c} \dots (c),$$

worin A_0, A_b und A_c die drei gegebenen Werthe, A_n der zu berechnende und $t_b = T_0 - T_b, t_c = T_0 - T_c$ und $t_n = T_0 - T_n$ sind¹⁾.

In der nachfolgenden Versuchsreihe II sind die Aenderung der Kraft des Muskelstroms mit der Temperatur und die zugehörigen Zeiten so genau als möglich angegeben. In einer jedem Versuch angefügten Tabelle sind die nach Formel (b) corrigirten Mittelwerthe für E angeführt, und dann sind aus dreien dieser Mittelwerthe in der folgenden Columne die Werthe für E nach Formel (c) für die anderen Temperaturen berechnet. Als drei beobachtete Mittelwerthe wurden die am Anfang, in der Mitte und am Ende der Temperaturscala liegenden gewählt, weil dieselben sich genauer

1) Aus den obigen Gleichungen lässt sich $x = \frac{u}{v}$ nicht berechnen.

durch die Beobachtung feststellen lassen als drei auf einander folgende. Man erkennt, dass die zwischen ihnen liegenden berechneten Werthe von den beobachteten nicht sehr erheblich abweichen.

Versuchsreihe II.

Versuch 1.

17. Mai 1902. Sartorius.

Nr. 1)	Zeit in Minuten	Compensator	Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
1.	0	740	586,2	16,5	289,5	Muskel in Oel wie früher
2.	6	713	—	14,5	287,5	
3.	8	700	—	12,5	285,5	Mit Eis gekühlt
4.	9	690	—	10,5	283,5	
5.	13	667	—	8,5	281,5	
6.	18	640	—	6,5	279,5	Eis fortgenommen
7.	24	613	—	4,5	277,5	
8.	26 ²⁾	608	—	4,3	277,3	
6.	31	600	—	6,5	279,5	
5.	33,5	—	—	8,5	281,5	Mit Wasser von 16° C. erwärmt
4.	36	600	—	10,5	283,5	
3.	42	592	—	12,5	285,5	Durch Erwärmen mit der Hand auf 16,5 gebracht
2.	48	582	—	14,5	287,5	
1.	56	570	—	16,5	289,5	

Tabelle der nach Formel (b) corrigirten Mittelwerthe für *E* in Compensatorgraden und der für *E* nach Formel (c) berechneten Werthe.

Nr.	T	<i>E</i> beob. Mittel	<i>E</i> berech.	Bemerkungen
1.	289,5	655,54	—	<i>E</i> = 635,5 nach Proportionalität, Abweichung + 0,34%
2.	287,5	647,30	649,30	
3.	285,5	640,50	641,11	Hierzu Figur II 1 Tafel V
4.	283,5	631,87	—	
5.	281,5	623,70	625,54	
6.	279,5	615,07	617,89	
7.	277,5	608,98	—	
8.	277,3	608,00	—	

Versuch 2.

18. Mai 1902. Sartorius.

Nr.	Zeit in Minuten	Compensator	Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
1.	0	588	415,8	17,5	290,5	In Oel, Eiskühlung
2.	3	575	—	16	289	
3.	4,5	562	—	14	287	

1) Dieselben Temperaturen haben gleiche Nummern.

2) *t_m*.

Versuch 2 (Forts.).

Nr.	Zeit in Minuten	Compensator	Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
4.	7	547	—	12	285	
5.	10	532	—	10	283	
6.	13	517	—	8	281	
7.	16	496	—	6	279	
8.	22	473	—	4	277	
7.	30	457	—	6	279	Eis fortgenommen
6.	32	460	—	8	281	Handwärme
5.	34	462	—	10	283	"
4.	35,5	463	—	12	285	"
3.	38	467	—	14	287	"
2.	40	468	—	16	289	"
1.	42	466	—	17,5	290,5	"

Tabelle der nach Formel (b) corrigirten Mittelwerthe für E in Compensatorgraden, E nach Formel (c) berechnete Werthe in Compensator.

Nr.	T	E corr. Mittel	E berechn.	Bemerkungen
1.	290,5	520,58	—	$E = 496$ nach Proportionalität, Abweichung + 3,12% Siehe Figur II 2 Tafel V
2.	289	517,31	515,83	
3.	287	515,86(?)	509,12	
4.	285	502,53	502,26	
5.	283	495,77	—	
6.	281	489,16	487,74	
7.	279	478,9	480,01	
8.	277	473	—	

Versuch 3.

20. Mai 1902. Sartorius.

Nr.	Zeit in Minuten	Compensator	Volt · 10 ⁴	t°	T	Bemerkungen
1.	0	412	326,37	17,2	290,2	In Oel, Eis
2.	5	400	—	15	288	
3.	6	392	—	13	286	} Mittelwerth, Eis fortgenommen Wasser von 20° C.
4.	8	383	—	11	284	
5.	11	375	—	9	282	
6.	14,5	360	—	7	280	
7.	20,5	333	—	5	278	
7.	21,75	331,5	—	4,95	277,95	
7.	23	330	—	4,9	277,9	
6.	26	332	—	7	280	
5.	28	333	—	9	282	
4.	29	333	—	11	284	
3.	32	336,5	—	13,5	286,5	
2.	36	341	—	15	288	
1.	41,3	346	—	17,2	290,2	

Tabelle der nach Formel (b) corrigirten Mittelwerthe für E in Compensatorgraden, E nach Formel (c) berechnete Werthe in Compensator.

Nr.	T	E corr. Mittel	E berech.	Bemerkungen
1.	290,2	375,81	—	$E_1 = 346,35$ nach Proportionalität, Abweichung + 8,5 % Siehe Figur II 3 Tafel V
2.	288	366,95	365,15	
3.	286,25	357,38	357,84	
4.	284	349,48	—	
5.	282	347,86	343,07	
6.	280	342,08	337,18	
7.	277,75	331,5	—	

Wir dürfen es daher als sehr wahrscheinlich betrachten, dass der Muskelstrom ein Concentrationsstrom ist, und dass seine Kraft annähernd durch die Formel II¹⁾ ausgedrückt wird.

Wir müssen indessen hinzufügen, dass die Formel II nur annähernd ausreicht zwischen den Temperaturen von 0—18° C., dass aber bei den höheren Temperaturen von 18—32° C. noch ein anderer Einfluss hinzukommt, welcher in entgegengesetztem Sinne wirkt als der der Temperaturcoefficienten der Ionenbeweglichkeiten. Denn während bei den niederen Temperaturen die Abweichung der Kraft von der Proportionalität mit der absoluten Temperatur positiv ist, wird dieselbe bei den höheren Temperaturen negativ. Es kann dies, wie schon oben bemerkt (S. 543), nicht darauf zurückgeführt werden, dass das Verhältniss der Temperaturcoefficienten zu einander sich plötzlich ändert, sondern muss einen anderen Grund haben. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man nun erstens annehmen, dass eine Aenderung in den Concentrationen durch einen mit der Temperatur verknüpften chemischen Process eintritt, durch welchen die Kraft mit steigender Temperatur abnimmt, d. h. dass der Werth von $\ln \frac{P}{p}$ mit steigender Temperatur abnimmt. Bei niederen Temperaturen unter 18° würde dieser Einfluss unmerklich sein. Bei höherer Temperatur aber würde er beginnen, sich geltend zu machen. Bis zu den gebrauchten Temperaturen von 32—36° C. müsste diese Aenderung zum grossen Theile beim Sinken der Temperatur wieder rückgängig werden wie aus den Versuchen 5 und 6 Reihe I (S. 533)

1) In Wirklichkeit dürfte vielleicht die Formel I zutreffen.

hervorgeht, da bei den niederen Temperaturen die Kraft oft denselben Werth erreicht, wie vor dem Erwärmen. Würde die Aenderung eine bleibende sein, so müsste in diesen Versuchen die Kraft durch mehrmaliges Erwärmen auf ca. 32° C. viel schneller sinken, als es durch Zeit allein der Fall ist. Bei noch höheren Temperaturen, welche an $40-45^{\circ}$ heranreichen, treten natürlich mit dem Absterben bleibende Abnahmen der Stromkraft ein.

Die Aenderung der Concentration, um die es sich hier handelt, kann nun wohl nicht am Querschnitt vor sich gehen. Denn stellen wir uns nach der Alterationstheorie vor, dass mit dem Process des Absterbens daselbst eine Substanz von der Concentration P entsteht, so kann diese Grösse durch Erhöhung der Temperatur wohl nicht vermindert werden, sondern könnte höchstens dadurch vermehrt werden. Wenn also der Werth von $\ln \frac{P}{p}$ bei Steigerung der Temperatur abnehmen soll, so kann dies nur durch eine Zunahme der Concentration p in der lebenden Faser stattfinden. Eigenthümlich aber würde diesem Vorgange sein, dass er zum grossen Theile reversibel wäre. Würde man ein Oxydationsproduct wie Milchsäure und Kohlensäure als Substanz der Concentrationskette im Muskel ansehen, so würde es schwierig sein, ihr Verschwinden beim Sinken der Temperatur hinreichend zu erklären. Es bleibt aber zweitens noch eine andere Deutung übrig, wenn man von der oben erwähnten Membrantheorie auf Grund der Salzdifffusion durch schwer durchlässige Plasmamembranen ausgeht. Ist in der Formel I (S. 540) v' nicht gleich Null, und nimmt die Durchlässigkeit der Plasmamembran für dieses Ion mit der Erhöhung der Temperatur zu, so wächst v' , und die Grösse $\frac{u' - v'}{u' + v'}$ nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab, wenn sich u' nicht wesentlich ändert. Es muss daher auch $\left(\frac{u' - v'}{u' + v'} - \frac{u - v}{u + v}\right)$ mit der Erhöhung der Temperatur in diesem Falle sich verringern, und dadurch könnte trotz steigender Temperatur die Abweichung der Kraft von der Proportionalität mit der absoluten Temperatur aus einer positiven in eine negative umschlagen, wenn die Temperaturen sich den höheren Grenzen nähern.

Man ersieht also aus diesen Betrachtungen, dass die beobachteten Einflüsse der Temperatur auf die Kraft

des Muskelstroms sich mit der Concentrationstheorie desselben wohl vereinigen lassen. Noch deutlicher wird dies aus den Beobachtungen am Nervenstrom hervorgehen.

Versuche am Nerven.

Die Versuche am Nerven wurden in derselben Weise angestellt wie am Muskel. Um den Querschnitt des Nerven an den ableitenden Thonstreifen gut anzulegen, wurde gewöhnlich mit einem feuchten Baumwollenfaden ein Knoten am Nerven angebracht, die herausragenden Enden desselben dicht abgeschnitten und der Faden am Streifen so angeschlungen, dass der Knoten fest anlag.

In der ersten Versuchsreihe wurde wie beim Muskel die Temperatur zwischen zwei Extremen möglichst schnell gewechselt, die Mittelwerthe der Kraft (ohne Rücksicht auf Zeit) genommen und nach der Formel: $E = U + T \cdot \frac{dE}{dT}$ unter Annahme, dass $\frac{dE}{dT}$ constant ist, ein Werth für U berechnet. Ausserdem ist die Abweichung der Kraft von der Proportionalität mit der absoluten Temperatur in Procenten angegeben.

Versuchsreihe III.

Versuch 1.

12. März 1902. Nerv. Abkühlung.

Zeit	Compensator ¹⁾	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
h /					
12 50	94	56,74	18,2	291,2	Luft
1 5	92	55,54	16,8	289,8	
1 8	89,5	48,16	1	274	Oel
1 15	93	56,14	18	291	
1 20	90,5	54,64	1,7	274,7	
1 25	94	56,74	18	291	
1 30	76	49,92	2	275	
1 35	89	53,74	18	291	
1 45	90	54,34	1	274	
1 50	96	57,94	18	291	

Mittel.

—	—	51,76	—	274,42	<i>E</i> ber. 54,89
—	—	56,26	—	291,04	

$U = -22,624 \cdot 10^{-4}$ Volt. Abweichung + 2,5%.

1) Andrer Compensator als später.

Versuch 2.

13. März 1902. Nerv. Abkühlung.

Zeit	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
h /					
12 10	288	103,38	17	290	Oel Einige neg. Schwankungen
12 15	272	97,64	— 1,8	271,2	
12 20	299,5	107,51	17	290	
12 25	270	96,922	2	275	
12 30	278	99,792	17	290	
12 40	265	95,128	— 1,5	271,5	
12 45	273	98,0	16,8	289,8	
12 48	259	—	— 1,5	271,5	
12 50	255	91,538	— 2	271	
12 55	269,5	96,742	17	290	
1 00	259,5	93,154	— 0,9	272,1	
1 5	266	95,486	16,8	289,8	
1 10	247,5	88,846	— 0,5	272,5	
1 15	261,5	93,87	17	290	
1 24	242	86,872	—	273	

Mittel.

—	—	92,871	—	272,33	E ber. = 98,877
—	—	99,254	—	289,44	

 $U = -5,849 \cdot 10^{-4}$ Volt. Abweichung + 0,38 %.

Versuch 3.

15. März 1902. Nerv. Abkühlung.

Zeit	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
h /					
11 48	681	127,77	18,5	291,5	Oel
12 2	639	119,89	3,4	276,4	
12 6	669	125,52	18,2	291,2	
12 14	597	112,00	0	273	
12 17	652	122,33	19	292	
12 24	589	110,51	1	274	
12 28	635	119,11	18,9	291,9	
12 35	496	93,06	0	273	
12 40	648	121,58	18,7	291,7	
12 44	587	110,13	0,4	273,4	
12 49	647	121,39	18,6	291,6	
12 56	576	109,32	1,2	274,2	
1 2	629	118,01	18,2	291,2	
1 9	575	98,50	0,5	273,5	
1 15	623,5	116,89	18,5	291,5	
1 24	566	106,29	1	274	
1 30	618	115,95	18,2	291,2	

Mittel.

—	—	109,52	—	274,7	E ber. = 116,22
—	—	119,99	—	291,53	

 $U = -57,15 \cdot 10^{-4}$ Volt. Abweichung + 3,24 %.

Versuch 4.

4. März 1902. Nerv. Erwärmung.

Zeit	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	t	T	Bemerkungen
h /					
10 45	734	—	17	290	Öel
10 48	734	—	17	290	
10 50	672	—	31	304	
10 55	688	—	17,5	290,5	
11 00	649	—	30,5	303,5	
11 4	703	—	20,5	293,5	Jede plötzliche Aenderung der Temperatur macht negative Ablenkungen
11 5	697	—	18	291	
11 6	699	—	17,7	290,7	
11 10	660	—	30,2	303,2	
11 15	745	—	17,7	290,7	
11 21	683	—	30,8	303,8	
11 25	699	—	29	302	
11 35	833	—	17	290	

Mittel (unter Ausschluss von 11 h 35').

—	716,5	134,43	—	290,47
—	666	124,45	—	303,62

$$U = + 343,84 \cdot 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Aus diesen Versuchen ersieht man, dass die Kraft des Nervenstromes bei etwa 18° C. ein Maximum¹⁾ erreicht, dass demnach $\frac{dE}{dT}$ innerhalb der angewendeten Temperaturgrenzen keinen constanten Werth hat, ja sogar im Gegensatz zum Muskel beim Nerven aus einem positiven in einen negativen Werth übergeht; die Grösse U erscheint von 0—18° unter Annahme eines mittleren Werthes von $\frac{dE}{dT}$ negativ und zwischen 18—32° positiv.

Da bei allen Concentrationsketten $\frac{dE}{dT}$ einen positiven Werth hat, so könnte man geneigt sein, aus der Thatsache, dass diese Grösse beim Nervenstrom zwischen 18—32° negativ wird, schliessen zu wollen, dass dieser Strom nicht auf Concentrationsdifferenzen allein beruhe, sondern dass er ähnlich wie in den galvanischen Elementen unter Betheiligung chemischer Energie zu Stande käme, wobei U einen positiven Werth annehmen kann. Indess ist wiederum

1) Dies gilt zunächst nur für den Froschnerven (resp. Kaltblüternerven).

sehr unwahrscheinlich, dass der chemische Process im Nerven innerhalb der Temperaturgrenzen von $0-32^{\circ}$, innerhalb welcher er seine Functionen gut verrichtet, aus einem endothermen in einen exothermen übergehen sollte, wie wir schon oben dies für den Muskel ausgesprochen haben. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass U in Wirklichkeit als Null anzusehen ist. Wir können vielmehr die Concentrationstheorie auch für den Nervenstrom aufrecht erhalten und werden uns die Veränderung des Temperaturcoëfficienten $\frac{dE}{dT}$ aus einem positiven in einen negativen aus demselben Vorgange erklären können, wie dies schon beim Muskel angenommen wurde, nämlich entweder aus einer Aenderung der Concentrationen oder einer Aenderung der Permenibilität lebender Membranen bei steigender Temperatur. In beiden Fällen haben wir den Vorgang als einen reversibeln anzusehen, da bei sinkender Temperatur die Kraft, abgesehen von der zeitlichen Aenderung, wieder ansteigt.

Setzen wir den ersten Fall, so kann die Aenderung nicht darin bestehen, dass die Concentration P am Querschnitt abnimmt, da die Anlegung des Querschnitts daselbst schon das Maximum der Alteration herbeigeführt haben würde, vielmehr müssten wir die Concentration p in der lebenden Faser mit der Temperatur in bestimmter Weise wachsen lassen, während P constant bleiben würde, so dass in Formel I und II $\ln \frac{P}{p}$ mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Da sich der ganze Vorgang innerhalb enger Grenzen der absoluten Temperaturscala abspielt, so können wir p nicht einfach T proportional setzen, und da ferner dieser Einfluss mit steigender Temperatur zunimmt, so dass wir ihn von $0-18^{\circ}$ vernachlässigen können, und erst von da ab merklich zur Geltung kommt, so werden wir am einfachsten setzen dürfen:

$$\frac{dp}{dT} = \alpha \cdot T \text{ und } p = \frac{\alpha T^2}{2},$$

wenn α eine Constante ist, und wir (theoretisch gedacht) $p = 0$ für $T = 0$ nehmen¹⁾. Wenn wir nun in Anbetracht dieses starken Ein-

1) In Wirklichkeit würde schon bei 0° C. p sehr klein sein, würde von da bis 18° C. nur wenig, von da ab aber schneller steigen, angenähert in einer Exponentialcurve, welche bei den höchsten Temperaturen sich in eine zum Maximum P ansteigende Curve umwandeln würde.

flusses der Temperatur auf die Concentration die geringere Einwirkung der Temperaturcoefficienten der Beweglichkeiten u, v, u', v' vernachlässigen und die Gesamtconstante K einführen, so wird aus Formel I und II:

$$E = K \cdot T \ln \frac{P}{p} = K T \left(\ln P - \ln \frac{\alpha T^2}{2} \right) \\ = K T \left(\ln P - \ln \frac{\alpha}{2} - 2 \ln T \right).$$

Indem wir $K \left(\ln P - \ln \frac{\alpha}{2} \right) = A$ setzen, erhalten wir:

$$E = T (A - 2 K \ln T) \dots \dots \dots (d).$$

Um diese Gleichung bei Erwärmung des Nerven zu bestätigen, und ebenso um bei Abkühlung den Einfluss der Temperaturcoefficienten von u, v, u', v' zu zeigen, war es nothwendig, wie am Muskel Versuche anzustellen, in denen der Nerv langsam abgekühlt und erwärmt wurde, und nach demselben Verfahren die Rechnung für die E -Werthe auszuführen. Es wurde ebenfalls nach Formel (b) S. 544 der Einfluss der Zeit eliminirt¹⁾. In den Versuchen mit Abkühlung wurden nach Formel (c) S. 546 wie beim Muskel aus drei Beobachtungen von E die übrigen berechnet. In Versuchen mit Erwärmung wurde die Berechnung nach Formel (d) vorgenommen, bei welchen zwei Beobachtungen an den beiden Temperaturgrenzen zur Bestimmung der beiden Constanten A und K genühten und zur Berechnung der E -Werthe dienten²⁾.

1) In der Nervenfasern verhält sich der Vorgang der Stromabnahme mit der Zeit allerdings etwas anders als in der Muskelfaser, insofern erstere zunächst nur bis zur nächsten Ranvier'schen Einschnürung abstirbt (Engelmann). Doch wird man auch in diesem Falle annähernd die Formel (a): $E = E_0 \cdot e^{-at}$ anwenden dürfen.

2) Eine Berücksichtigung beider Aenderungen, sowohl der Werthe von p wie der von u, v in einer Formel, würde zu sehr complicirten Gleichungen und sehr umständlichen, wenig lohnenden Rechnungen führen.

Versuchsreihe IV.

Versuch 1.

17. März 1902. Nerv. Abkühlung.

Nr.	Zeit in Min.	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
1.	0	803	150,66	18,5	291,5	Oel. Kältemischung
2.	2	795	—	15	288	
3.	4	796	—	12	285	
4.	6	786	—	10,5	283,5	
5.	10	776	—	7	280	
6.	12	665	—	5	278	
—	15	741	—	3	276	Kältemischung entfernt
—	21	705	—	1	274	
7.	23	701	—	0	273	Erwärmung
	26	692	—	0	273	
6.	28	700	—	5	278	
5.	30	715	—	8,5	281,5	
4.	32	730	—	10	283	
3.	34	730	—	12	285	
2.	36	728	—	15	288	
1.	41	730	—	18,5	291,5	

Tabelle zu Versuch 1. *E* corr. Mittel nach Formel (b) in Compensatorgraden.

Nr.	<i>T</i>	<i>E</i> corr. Mittel	Bemerkungen
1.	291,5	758,53	<i>E</i> = 743,71 nach Proportionalität Ab- weichung 1,99 % (s. Fig. IV 1 Taf. V)
2.	288	750,00	
3.	285	750,23	
4.	282,5	745,73	
5.	280,75	730,28	
6.	278	672,50 (?)	Wahrscheinlich negative Schwankung, daher zur Berechnung nicht verwertbar
7.	273	696,52	

Versuch 2.

23. Mai 1902. Nerv. Abkühlung.

Nr.	Zeit in Min.	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
1.	0	472	88,55	18,3	291,3	Oel. Eiswasser
2.	0,7	477	—	16,5	289,5	
3.	1,9	475	—	15	288	
4.	4	470	—	13	286	
5.	6	464	—	11	284	
6.	8,3	455	—	10	283	
7.	10	447	—	9	282	
8.	12,5	441	—	8	281	
9.	14,5	430	—	7	280	
10.	17,5	417	—	6	279	
11.	18,8	409	—	5	278	

Versuch 2 (Forts.).

Nr.	Zeit in Min.	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
12.	22	395	—	4	277	Eis fortgenommen Wasser von 20° C.
13.	24,3	386	—	3	276	
12.	27,3	380	—	4	277	
11.	28	383	—	5	278	
10.	28,5	382	—	6	279	
9.	29,3	385	—	7	280	
8.	31,5	390	—	8	281	
7.	33	397	—	9	282	
6.	35	395	—	10	283	
5.	37	393	—	11	284	
4.	39,5	392	—	13	286	
3.	42	395	—	15	288	
2.	44,3	395	—	16	289	
1.	55	389	—	18,5	291,5	

Tabelle zu Versuch 2. *E* corrig. Mittel nach Formel (b) in Compensatorgraden. *E* ber. in Compensatorgraden nach Formel (c).

Nr.	<i>T</i>	<i>E</i> corr. Mittel	<i>E</i> ber.	Bemerkungen
1.	291,4	433,67	—	<i>E</i> = 407,54 nach Proportionalität mit <i>T</i> . Abweichung + 6,4% Siehe Fig. IV 2 Taf. V.
2.	289,25	430,7	429,97	
3.	288	428,5	427,79	
4.	286	423,67	424,08	
5.	284	420,67	420,16	
6.	283	418,03		
7.	282	415,22	415,62	
8.	281	408,59		
9.	280	399,64	410,35	
10.	279	395,0		
11.	278	391,41	402,69	
12.	277	391,26		
13.	276	386,0		

Versuch 3.

4. März 1902. Nerv. Erwärmung.

Nr.	Zeit in Min.	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
1.	0	820	153,84	16,4	289,4	
2.	6	795	—	18	291	
3.	8	803	—	20	293	
4.	9	796	—	22	295	
5.	10	773	—	24	297	
6.	12	770	—	26	299	
7.	16	760	—	28	301	
8.	18	755	—	30	303	

Versuch 3 (Forts.).

Nr.	Zeit in Min.	Compen- sator	Volt · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>T</i>	Bemerkungen
9.	20	738	—	32	305	
10.	21,5	730	—	34	307	
11.	23	712	—	36	309	
10.	26	712	—	34	307	
9.	28	720	—	32	305	
8.	29	734	—	29	302	
7.	30	730	—	28	301	
6.	32	739	—	26	299	
5.	34	743	—	24	297	
4.	37	741	—	22	295	
3.	39	739	—	20	293	
2.	41	739	—	18	291	
1.	46	747	—	16,3	289,3	

Tabelle zu Versuch 3. Corrigirte Mittelwerthe von *E* in Compensatorgraden nach Formel (b), berechnete Werthe von *E* in Compensatorgraden nach Formel (d) und Formel (e). $A = 37,2577$, $\frac{2K}{\log e} = 34,553$

Nr.	<i>T</i>	<i>E</i> beob. Mittel	<i>E</i> ber. Formel (d)	<i>E</i> ber. Formel (e)	Bemerkungen
1.	289,35	782,63	—	—	Siehe Fig. IV 3 Taf. V
2.	291,10	767,29	776,60	768,7	
3.	293	771,37	769,61	772,15	
4.	295	766,23	762,78	765,85	
5.	297	757,95	755,50	759,23	
6.	299	752,78	748,30	—	
7.	301	744,83	741,30	744,76	
8.	302,5	745,38	735,90	738,9	
9.	305	731,20	726,71	728,56	
10.	307	723,95	719,22	719,85	
11.	309	712	—	—	

Setzen wir nun den zweiten Fall, dass die Permeabilität der lebenden Membran mit über 15°—18° C steigender Temperatur beträchtlich zunimmt, so müssen wir die Formel I der Betrachtung zu Grunde legen:

$$E = K T \left(\frac{u' - v'}{u' + v'} - \frac{u - v}{u + v} \right) \ln \frac{P}{p}.$$

Zur Vereinfachung der Rechnung können wir wiederum den Einfluss der Temperaturcoefficienten von *u*, *v*, *u'*, *v'* gegen den der Veränderung der Membran vernachlässigen. Diese Aenderung betrifft nach dieser Hypothese das eine der beiden Ionen, von denen wir das Anion mit der Beweglichkeit *v'* auswählen wollen (s. oben S. 542), während wir annehmen, dass die Aenderungen von *u'* wie die von

u und v dagegen verschwinden. Wir dürfen ferner annehmen, dass v' zwischen 0 bis 15—18° C verhältnissmässig klein ist und von da ab mit zunehmender Geschwindigkeit wächst, annähernd in einer Exponentialcurve, indem wir setzen:

$$v' = \beta T^2 1).$$

Fassen wir in Formel I die Constanten zusammen durch $\frac{u-v}{u+v} = c$ und $K \ln \frac{P}{p} = C$ und setzen $\frac{u'}{\beta} = x'$, so haben wir folgende Reihe von Gleichungen, in denen noch $\frac{E_0}{T_0} = A_0, \frac{E_1}{T_1} = A_1 \dots \frac{E_n}{T_n} = A_n$ vorkommt:

$$\begin{aligned} A_0 &= C \left(\frac{x' - T_0^2}{x' + T_0^2} - c \right) \\ A_1 &= C \left(\frac{x' - T_1^2}{x' + T_1^2} - c \right) \\ A_2 &= C \left(\frac{x' - T_2^2}{x' + T_2^2} - c \right) \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Aus drei gegebenen Werthen von A kann man alle übrigen A_n erhalten. Wenn A_0, A_b, A_c die beobachteten A-Werthe bei T_0, T_b, T_c sind und zur Abkürzung $t_b = T_b^2 - T_0^2, t_c = T_c^2 - T_0^2, t_n = T_n^2 - T_0^2$ gesetzt wird, so erhält man:

$$A_n = A_0 + \frac{(A_0 - A_b)(A_0 - A_c)(t_c - t_b)t_n}{t_n [(A_0 - A_b)t_b - (A_0 - A_b)t_c] - t_b t_c (A_b - A_c)} \dots (e).$$

Nach dieser Formel ist nun ebenfalls in dem Versuch 3 Reihe IV eine Rechnung der Werthe für E ausgeführt worden, indem drei möglichst weit von einander abstehende Werthe als beobachtete zu Grunde gelegt wurden. Man sieht aus der beigefügten Tabelle (S. 558), dass die nach Formel (e) berechneten Werthe mit den beobachteten noch besser übereinstimmen, als die nach Formel (d) berechneten. Die Membrantheorie gibt also über die beobachteten Vorgänge ebenso gut Rechenschaft wie die Alterationstheorie. Eine Entscheidung zwischen beiden lässt sich aber aus ihnen noch nicht herleiten²⁾.

1) Ist $\frac{dv'}{dT} = 2\beta T$, und $v' = 0$ für $T = 0$, so ist $v' = \beta T^2$.

2) Bemerkenswerth erscheint es mir, dass nach Formel (e) auch die eigenthümliche Steigerung der Kraft in Nr. 3 Tabelle zu Versuch 3 Reihe IV durch die Rechnung wiedergegeben wird. Doch müsste eine grössere Zahl von Versuchen hierüber vorliegen.

Folgerungen.

Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich nachstehende Folgerungen ziehen:

Die Ruheströme des Muskels und des Nerven sind als Concentrationsströme anzusehen. Die Kette derselben unterscheidet sich von der physikalischen Concentrationskette dadurch, dass ihre chemische Constitution schon in engen Grenzen von der Temperatur in umkehrbarer Weise abhängig ist¹⁾.

Die Entstehung dieser Concentrationsströme lässt sich auf zweierlei Weise deuten:

a) nach der Alterationstheorie durch Bildung eines organischen Elektrololyten am Querschnitt, dessen Ionen in der Faser und Hülle verschiedene Beweglichkeiten und Ueberführungszahlen haben;

b) nach der Membrantheorie mit Hülfe der in der Faser (Fibrille) präexistirenden Elektrolyte, welche der Hauptmenge nach aus unorganischen Salzen bestehen, unter der Annahme, dass die lebenden Plasmamembranen der Fasern oder Fibrillen für das eine der beiden Ionen schwer oder gar nicht durchgängig sind. Diese Theorie ist daher zugleich eine Präexistenztheorie.

Man kann natürlich die Membrantheorie auch mit der Alterationstheorie verbinden, da ja überhaupt zwischen der Annahme verschiedener relativer Beweglichkeiten (Ueberführungszahlen) und Halbdurchlässigkeit der Membranen für die Ionen nur ein gradueller Unterschied besteht. Der wesentliche Unterschied beider Theorien liegt also in der Annahme einer Bildung der am Strom beteiligten Elektrolyte am Querschnitt durch Alteration und der Präexistenz dieser Elektrolyte in der lebenden Faser oder Fibrille. Diese Präexistenztheorie hat aber die Membrantheorie zur wesentlichen Grundlage. Es ist einleuchtend, dass die negative Schwankung (resp. Actionsströme) bei der Reizung nach beiden Theorien gleich gut erklärt werden kann, nach der Alterationstheorie durch Entstehen und Verschwinden des betreffenden organischen Elektrololyten in der lebenden Faser, nach der Membrantheorie durch Zunahme der Durch-

1) Abgesehen davon, dass bei noch höheren und niederen Temperaturen die chemische Aenderung nicht umkehrbar wird (Absterben).

lässigkeit für das zurückgehaltene Ion in Folge einer chemischen Veränderung im Plasma.

Zwischen diesen beiden Theorien können Versuche über die Entstehungszeit der Ströme nach Anlegung eines Querschnitts nur dann entscheiden, wenn eine solche Zeit wirklich nachgewiesen ist. Dies ist, wie ich auseinander gesetzt habe¹⁾, nach den Hermann'schen Versuchen nicht der Fall, und ebenso wenig beweisend erscheinen mir die neueren Versuche von S. Garten²⁾. Dies würde aber noch kein Beweis für eine Präexistenztheorie sein, denn auch die Alteration kann ein Vorgang von molekularer Geschwindigkeit sein³⁾.

Die Molekulartheorie von E. du Bois-Reymond konnte und sollte auch nach der eigenen Ansicht des Urhebers nichts Anderes sein, als ein Schema der Vertheilung elektrischer Spannungen im Muskel und Nerven, übertragen auf ein kleinstes Theilchen der Faser als elektromotorisches Element. du Bois-Reymond hielt selbst diese Spannungen nur für den Ausdruck physikalischer und chemischer Kräfte, welche während des Lebens thätig sind (siehe Untersuchungen Bd. I S. 677). Einen weiteren Ausbau auf Grundlagen der Physik und Chemie gestattete aber diese Theorie, so nützlich sie anfangs schien, in ihrer ursprünglichen Form nicht. Ich versuchte es hingegen, ihr auf Grundlage elektrochemischer Thatsachen eine andere Gestalt zu geben, indem ich die elektromotorischen Elemente als polarisirte und polarisirbare ansah⁴⁾. Diese Theorie steht in keinem so grossen Gegensatz zu den Anschauungen der modernen physikalischen Chemie und Elektrochemie, als Oker-Bloom anzunehmen scheint⁵⁾. Dieselbe lässt sich vielmehr mit Leichtigkeit in die Membrantheorie überführen. Sie verglich die Moleküle und Molekülfäden mit Metalltheilchen und -Fäden, welche an ihrer Oberfläche gegen die Flüssigkeit polarisirt sind und sich durch zugeleitete Ströme polarisiren. Eine Fibrille verhält sich nach der Membrantheorie gegen die umgebende Flüssigkeit aber ganz ebenso wie ein

1) Untersuchungen aus dem physiologischen Institut Halle Heft 1 S. 56 u. ff.

2) Abhandl. d. math.-phys. Classe d. kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. Bd. 26 Nr. V S. 331. 1901.

3) Versuche über diesen Gegenstand, welche ich mit Herrn Dr. Tschermak unternommen habe, sind im Gange.

4) Untersuchungen aus dem physiologischen Institut Halle Heft 1 S. 27 bis 103. 1888.

5) l. c. S. 193.

Metallfaden, denn die Erscheinungen der Polarisation an halbdurchlässigen Membranen sind denen der Metallpolarisation ganz analog. Ein weiteres Eingehen auf diesen Gegenstand muss ich mir auf später vorbehalten.

Die beabsichtigte Fortsetzung der Untersuchung in der begonnenen Richtung und die Ausdehnung derselben auf die Drüsen, elektrischen Organe und pflanzlichen Gewebe wird hoffentlich weitere Beiträge zur Theorie der bioelektrischen Erscheinungen liefern.

Anhang.

Es erübrigt noch zu berücksichtigen, dass wir in allen Beobachtungen nicht die eigentliche Kraft des innern Muskel- und Nervenstromes messen, sondern nur die des aus der Umhüllungsflüssigkeit abgeleiteten Zweigstromes. Nennen wir die eigentliche Kraft S , den Widerstand der Faser (resp. Fibrille) w , und den Widerstand der Umhüllungsflüssigkeit zwischen den abgeleiteten Punkten für die abgeleiteten Stromfäden w_2 , so ist die Kraft des abgeleiteten Stromes: $E = \frac{S \cdot w_2}{w_1 + w_2}$. Da man nun die Temperaturcoefficienten des Widerstandes (resp. der Leitfähigkeit) für die verdünnten Lösungen der Faser- und der Umhüllungsflüssigkeit als nahezu gleich betrachten kann, so bleibt diese Gleichung bei verschiedenen Temperaturen dieselbe¹⁾. Die Formeln I und II gelten also auch, wenn wir in ihnen diesen Werth für E einsetzen.

1) Die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit für sehr verdünnte wässrige Lösungen liegen zwischen etwa 0,020 bis 0,024 (Wiedemann, Lehre von der Elektrizität Bd. 2 S. 951. 1894).

