

Aus der physik. Abteilung des chemischen Instituts der Universität Heidelberg.)

Experimentelle Untersuchungen zur Nernst'schen Theorie der elektrischen Nervenreizung.

Von

E. Wilke und O. Meyerhof.

(Mit 5 Textfiguren)

I.

Nernst stellte zuerst im Jahre 1899¹⁾ eine physikalische Theorie der elektrischen Nervenreizung auf, die auf der von ihm an verschiedenen Beobachtungsreihen²⁾ gemachten Feststellung fusste, dass die Reizschwelle eines Nerven bei der Erregung durch Wechselströme durch die Beziehung $\frac{i}{\sqrt{n}} = k$ gegeben ist. Hier bedeutet i die Stromstärke, n die Anzahl Polwechsel in der Zeiteinheit (Sekunde) und k eine beliebige Konstante, die für verschiedene Versuchsserien verschieden sein kann.

Nernst wies nach, dass diese Beziehung sich physikalisch deuten liesse, wenn man als Ursache der Erregung des Nerven die Erreichung eines bestimmten mittleren Konzentrationsbetrages der Elektrolyten an einer semipermeablen Membran annähme. Denn es liess sich im Anschluss an Warburgs Untersuchungen über die Polarisierung durch Wechselströme³⁾ rechnerisch zeigen, dass die

1) Nachr. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, math.-physik. Klasse 1899 H. 1 S. 104.

2) v. Kries, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. Freiburg Bd. 8 S. 170. — R. v. Zeyneck, Nachr. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, math.-physik. Klasse 1899 H. 1 S. 94. — Vgl. auch Nernst und Barrat, Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 10 S. 664. 1904. — Reiss, Pflüger's Arch. Bd. 117 S. 578.

3) Verhandl. d. physik. Gesellsch. Berlin, 20. Nov. 1896. — Wiedemann's Annalen Bd. 67 S. 493 ff. 1899.

durch einen Wechselstrom herbeigeführte Salzanstauung (bzw. Verarmung) an undurchlässigen Membranen immer dann im Mittel denselben Betrag erreichen muss, wenn der Quotient aus Stromstärke und Wurzel der Wechselzahl eines sinusförmigen Stromes konstant ist. Die Theorie wurde später von Nernst unter Zugrundelegung der Nernst-Riesenfeld'schen Untersuchungen über die elektrischen Vorgänge an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel eines Elektrolyten¹⁾ noch erweitert und auf alle Arten elektrischer Momentanreize ausgedehnt [Schliessung und Öffnung eines konstanten Stromes, Kondensatorentladungen²⁾, Wechselströme und Stromstösse beliebiger Form].³⁾

Die Unwirksamkeit konstanter und langsam ansteigender Ströme, die der Theorie zunächst widerspricht, wurde dabei durch die Hypothese einer „Akkommodation des Gewebes“ an dem veränderten Salzgehalt zu erklären versucht.

Obwohl die Nernst'sche Theorie einen bis dahin ungedeuteten Kreis physiologischer Erscheinungen in einfacher Weise physikalisch zu erklären erlaubt, ist sie doch — speziell bei deutschen Forschern — vielfältig auf Widerstand gestossen. Dieser hat, wie Nernst selbst schon betont hat, zum Teil seine Ursache in faktischen Missverständnissen⁴⁾; zum Teil richten sich die Einwände nur gegen einige Folgerungen der Theorie, ohne die Grundlage zu treffen⁵⁾.

Wenige haben rückhaltlos zugestimmt⁶⁾. Im Ausland hat die Theorie zum Teil eine weitergehende Würdigung erfahren. Auch hat man sie verschiedentlich weiter auszubauen gesucht. Lapicque,

1) Wiedemann's Annalen (4) Bd. 8 S. 600. 1902.

2) Vgl. Eucken, Pflüger's Arch. Bd. 123 S. 454. 1908.

3) Pflüger's Arch. Bd. 122 S. 275. 1908, und Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 14 S. 545. 1908.

4) Hoorweg, Pflüger's Arch. Bd. 119 S. 404. 1907. — Einthoven, Pflüger's Arch. Bd. 82 S. 101. 1900. — Wertheim-Salomonsen, Pflüger's Arch. Bd. 106 S. 139. 1905.

5) Zum Beispiel Hermann, Pflüger's Arch. Bd. 127 S. 172, bes. S. 208 ff. 1909. Die wesentlichen Einwände Hermann's, betr. die „Akkommodation“, die Nichtberücksichtigung des „polaren Erregungsgesetzes“ und wohl auch die Abweichungen von der Theorie bei Kondensatorentladungen werden durch die kürzlich veröffentlichte Modifikation der Formel durch Hill (Journ. of Physiol. vol. 40 p. 190. 1910) erledigt.

6) Cremer in Nagel's Handb. Bd. 4 S. 850. — Loeb, Dynamik der Lebenserscheinungen S. 148.

der zahlreiche und sehr sorgfältige Messungen der Reizschwelle motorischer Nerven bei verschiedenen Tieren ausgeführt hat, hat sich der Theorie im wesentlichen angeschlossen, jedoch sie dahin verändert, dass nicht die Konzentration an der Membran selbst, sondern die Differenz derselben gegen die Konzentration eines sehr dicht an der Membran gelegenen Punktes als konstant gesetzt wird. Er hat später an einem hydrodynamischen Modell gezeigt, dass die Annahme mehrerer dicht gelegener Membranen, die genügend benachbart sind, um die Abklingung der Konzentration momentan zu beeinflussen, die Hauptabweichung der Reizversuche von der Theorie, die relative Unwirksamkeit langsamer Wechsel zu erklären geeignet ist¹⁾. Allerdings hatte schon Nernst selbst auf die Herabsetzung des Reizeffekts bei sehr langsamem Stromwechsel, bzw. bei längerer Dauer eines konstanten Stroms, durch benachbarte „Parallelmembranen“ aufmerksam gemacht²⁾; indes diese Störung offenbar für so gering erachtet, dass er sie in seinen Formeln ausser acht liess und die Membranen bezüglich der Länge der Konzentrationsabklingung als praktisch unendlich entfernt ansah. Auf Anregung von Keith Lucas, der sich ebenfalls mit einer Fortbildung der Nernst'schen Theorie beschäftigt hat³⁾, hat kürzlich Hill die Theorie unter der Annahme dicht gelegener „Parallelmembranen“ rechnerisch entwickelt⁴⁾. Es brauchte dafür bei der Integration der Fick'schen Diffusionsgleichung $\frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ nur die eine Randbedingung, die die Konzentration in unendlicher Entfernung von der Membran als konstant ansetzte, dahin verändert werden, dass sie für die halbe Entfernung der Membranen konstant bleibt. In diesem Fall wird die Gleichung für die Reizschwelle allerdings sehr viel komplizierter und undurchsichtiger und benötigt drei verschiedene Konstanten. Von diesen sind jedoch zwei physikalisch deutbar, während die dritte (C) einen physiologischen Inhalt hat, indem sie den Labilitätsgrad des Gewebes gegenüber Elektrolytverschiebungen ausdrückt. Die Formel gibt indes eine erstaunliche Übereinstimmung mit dem

1) Journ. de Physiol. t. 10 p. 601. 1908, und t. 11 p. 1009. 1909. Diese Arbeiten haben uns nicht im Original vorgelegen.

2) Pflüger's Arch. Bd. 122 S. 279.

3) Journ. of Physiol. vol. 37 p. 459.

4) Journ. of Physiol. vol. 40 p. 190. 1910.

Experimente¹⁾ und verbessert die empirischen Hauptmängel der Nernst'schen Gleichung, indem nach ihr $i \sqrt{t}$ für langsame Zeiten nicht konstant ist, sondern i sich einem maximalen Wert nähert, und $\frac{i}{\sqrt{n}}$ über eine gewisse Höhe von n dauernd fällt. Dagegen wird die Unwirksamkeit langsam anwachsender Ströme auch nur durch eine Hilfhypothese zu erklären versucht.

II.

Die Gültigkeit der Nernst'schen Theorie muss auf drei Weisen geprüft werden: erstens müssen die Nervenreizversuche unter verschiedenen Bedingungen die durch die Formel geforderten Grössenbeziehungen bei der Reizschwelle ergeben. Zweitens muss die Theorie selbst sich experimentell verifizieren lassen; d. h. es muss gezeigt werden, dass der elektrische Wechselstrom (bzw. die anderen als Reiz dienenden Stromarten) an Membranen und analog an Elektroden eine Konzentrationsänderung der Salze resp. eines Ions derselben in dem genauen erfordernten Betrage hervorbringt. Drittens muss die für den Reiz (die Konzentrationsveränderung der Elektrolyte) in Betracht kommende Struktur und die Art der Wirksamkeit der Elektrolyte bestimmt werden. Dies leitet dann schon zum Erregungsvorgang selbst über. Die erste dieser Prüfungen konnte leicht an der Hand des reichlich vorhandenen experimentellen Materials vollzogen werden. Sie hat für sinusförmige Wechselströme zwischen 20 und 5000 Wechseln pro Sekunde eine gute Übereinstimmung ergeben²⁾. Grössere Abweichungen zeigten sich auch bei streng sinusförmigen Wechseln bei sehr kleinen³⁾ und sehr grossen⁴⁾ Wechselzahlen, ferner bei Kondensatorentladungen⁵⁾. Das zweite und dritte Verfahren der Nachprüfung ist dagegen bisher noch gar nicht eingeschlagen, ja kaum erwogen worden. Das zweite insbesondere ist Gegenstand der hier vorliegenden Arbeit. Was das dritte betrifft, so sind über die Wirksamkeit des veränderten Elektro-

1) S. Keith Lucas, Journ. of Physiol. vol. 40 p. 225. 1910.

2) S. Nernst, Pflüger's Arch. Bd. 122. — Lucas, Lapicque, a. a. O.

3) Vgl. dazu Hill, a. a. O. Insbesondere Reiss, Pflüger's Arch. Bd. 117 S. 578.

4) Zeyneck und Bernd, Pflüger's Arch. Bd. 132 S. 20. Wechsel von 10 000 bis 1 000 000 pro Sekunde.

5) Vgl. dazu Hermann, Pflüger's Arch. Bd. 127 S. 172.

lytgehalts zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen, einmal die Veränderung des Kolloidzustands der „Membran“, bzw. der protoplasmatischen Wasserphase, auf die Höber wiederholt hingewiesen hat¹⁾, zweitens die Auslösung oder Beeinflussung chemischer Prozesse an der Grenze der protoplasmatischen Schicht speziell durch Veränderung des H-Ionengehalts. In letzterem Fall fiele den „Membranen“ die Rolle einer „doppelseitigen Elektrodenfunktion“ zu²⁾. Indes führt die Untersuchung der Elektrolytwirksamkeit schon über das Bereich der Theorie hinaus, wie Keith Lucas gegen den entgegenstehenden Einwand Hermanns hervorhebt, der die Ausserachtlassung der Reizfortleitung an der Nernst'schen Theorie tadelt. — Über den morphologischen Ort der Reizung sind auch im folgenden keine spezielleren Annahmen gemacht worden. Ob die Grenze zwischen Achsenzylinder und Markscheide, zwischen Fibrillen und Perifibrillärsubstanz, oder aber die Grenzflächen der feineren Protoplasmastrukturen gegen die seröse Körperflüssigkeit in Betracht kommen, bleibt daher unentschieden. Es ist nur hervorzuheben, dass ebenso wie eine Membran jedes „zweite Lösungsmittel“ und jede zweite Phase eines Lösungsmittels wirken muss, wenn diese nur einen von 1 abweichenden Teilungskoeffizienten und eine verringerte Diffusionsgeschwindigkeit der Salze gegen die wässrige Lösung besitzen. Dass dieses zweite Lösungsmittel für die Salze absolut undurchlässig ist, ist nur ein Grenzfall; das Gesetz gilt auch unabhängig davon. Indes kann hier noch die bekannte Tatsache herangezogen werden, dass Alkali- und Erdalkalisalze die intakte Plasmahaut der Zellen unter gewöhnlichen Umständen nicht zu durchdringen vermögen.

III.

Der Gang unserer eigenen Überlegungen und Experimente war der folgende:

Der allgemeinste Fall des Nernst'schen Gesetzes könnte, wie

1) Vgl. Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe S. 279. Pflüger's Arch. Bd. 120 S. 508, Bd. 126 S. 331, Bd. 133 S. 254. Zeitschr. f. allgem. Physiol. Bd. 10 S. 173. 1910.

2) Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 57 S. 385. 1909. Die H⁺-Ionen könnten eventuell auch katalytisch wirken, was Tschagowetz (Pflüger's Arch. Bd. 125 S. 401) betont. Vgl. hierzu auch „Die elektrische Reizschwelle katalytischer Pulsationen“ von G. Bredig und J. W. Kerb, Verhandl. d. naturhist. Vereins Heidelberg N. F. Bd. 10 H. 1 S. 23.

dieser selbst andeutete¹⁾, in einer Zelle mit polarisierbaren Metallelektroden experimentell verwirklicht werden. In diesem Fall könnte man die Elektroden als das für den Elektrolyten undurchlässige „Lösungsmittel“ ansehen. Die Konzentration der Ionen erreicht an einer Elektrode, die durch einen Wechselstrom polarisiert, „gereizt“ wird, im Mittel einen bestimmten Betrag, dessen Grösse durch das Quadratwurzelgesetz gegeben wäre. Diese Ionenkonzentration an der Elektrodengrenze würde aber durch das Potential der Elektrode gemessen werden können.

Bislang war eine Überlegung in diesem Sinne zur Prüfung des „Quadratwurzelgesetzes“ noch nicht bestimmter geführt worden. Ähnlich hatte L a p i c q u e einen Polarisationsstrom gemessen, der durch kurze konstante Ströme in einer galvanischen Kette erzeugt wurde, die ein durch zwei tierische Membranen verschlossenes mit normal CaCl_2 gefülltes Zwischenrohr zwischen Na-Phosphatlösung enthielt²⁾. Auch hier hatte zur Erzeugung eines Polarisationsstroms von bestimmter Stärke für den Primärstrom annähernd die Beziehung $i\sqrt{t} = \text{konst.}$ gegolten, was L a p i c q u e indes selbst nicht angibt.

Die Messung des mittleren Potentials einer Elektrode unter dem Einfluss von Wechselströmen ist bisher nur in einer Arbeit von Gundry bestimmt worden³⁾.

Er liess zwischen verschieden grossen Hg-Elektroden in mit Hg-Salz gesättigten Lösungen verschiedener Salze einen Wechselstrom hindurchgehen und hob die so entstandene Potentialdifferenz zwischen den Elektroden durch einen entgegengerichteten Gleichstrom auf. Seine Versuchsanordnung diente jedoch nicht der Prüfung des Quadratwurzelgesetzes, und ergab infolge verschiedener Komplikationen auch nicht die durch dieses geforderte Beziehung zwischen Wechselzahl und Stromstärke.

Prinzipiell müsste die Realisierung des Quadratwurzelgesetzes auch mit umkehrbaren Elektroden gelingen, indem die Veränderung des Potentials nach der Nernst'schen Formel der galvanischen Ketten der Veränderung des log. der Ionenkonzentration proportional

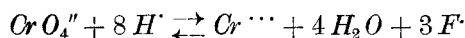
1) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 10 S. 668.

2) Compt. rend. de la Soc. de Biol., 6. Juli 1907. Journ. de Physiol. vol. 6 p. 620. (Juli 1907.)

3) Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 53 S. 177. 1905.

ist¹⁾. Da indes diese Konzentrationsveränderung bei mittleren Konzentrationen sehr gering ist, so ist die sich dazu logarithmisch verhaltende Potentialänderung unmessbar klein, während bei sehr geringen Elektrolytkonzentrationen störende Nebenwirkungen (vgl. Gundry) eintreten.

Dagegen sind nichtumkehrbare Elektroden gegenüber den Konzentrationsverschiebungen der Ionen teilweise sehr empfindlich. Dies gilt insbesondere von Oxydations- und Reduktionspotentialen, die sich durch Veränderung der Konzentration der am chemischen Prozess beteiligten Bestandteile stark ändern und direkt umkehren können. Das Oxydationspotential Kaliumchromat: Chromalaun, das sich schreiben lässt:



ist von der Konzentration der H⁺-Ionen stark abhängig.

Die Formel für dieses Potential lautet:

$$- \varepsilon_{\text{CrO}_4^{''}} = \frac{0,0002 T}{3} \log \frac{k C_{\text{CrO}_4^{''}} (C_{\text{H}})^8}{C_{\text{Cr}^{+++}} (C_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad ^2).$$

In der Nähe des neutralen Punktes ändert es sich steil und kann sogar in alkalischen Lösungen zu einem Reduktionspotential umschlagen, indem sich das Cr⁺⁺⁺ zu oxydieren sucht. Indem einer bestimmten H⁺-Konzentration in einer Lösung von bestimmtem Chromatgehalt ein Potential eindeutig zugeordnet ist, ist umgekehrt das konstante Potential ein Beweis, dass die Konzentration der H⁺-Ionen konstant geblieben ist. Da nun das letztere nach dem Nernst'schen Quadratwurzelgesetze für die Umgebung einer durch Wechselstrom „gereizten“, in Chromi-Chromatlösung tauchenden Elektrode der Fall sein muss, so lässt sich das Gesetz dadurch prüfen, dass man zusieht, ob zur Konstanthaltung des Potentials einer vom Wechselstrom durchflossenen Elektrode der Strom der Beziehung $\frac{i}{\sqrt{n}} = k$ Genüge leistet.

Eine Reihe von Messungen mit Platinelektroden gaben keine sehr konstanten Werte, auch nicht nach Zuhilfenahme des von

1) $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$; $\varepsilon' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p'}$, also $\varepsilon - \varepsilon' = \frac{RT}{nF} (\ln p' - \ln p)$

2) Vgl. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen. Handb. d. angew. physik. Chemie Bd. 1 S. 134.

Luther angegebenen Kunstgriffs, der Zufügung von Eisensalz¹⁾. Dagegen liess sich bei Benutzung von Goldelektroden das Gesetz sehr genau bestätigen (Messungen von 24 bis 950 Wechsel pro Sek.).

Dieser Fall bietet vielleicht nicht nur theoretisches Interesse, sondern enthält zugleich eine Möglichkeit, wie die tierischen Membranen durch „Elektrodenfunktionen“ auf einen Wechselstrom ansprechen könnten. Ist es doch bis jetzt noch immer unentschieden, ob die Nervenleitung nicht auf der Fortpflanzung eines chemischen Prozesses beruht.

IV.

Indes lag es nahe, noch andere Stromwirkungen in Betracht zu ziehen und dabei die Elektrolytveränderungen der Beobachtung direkt zugänglich zu machen. Eiweiss wird bekanntlich wie andere Kolloide durch Elektrolyte über einer bestimmten Konzentrationsschwelle gefällt. Dies ergab eine bequeme Methode, die Konzentrationsänderung der Elektrolyte an Elektroden und Membranen genau zu bestimmen. Wir setzten zu einer klaren Eiweisslösung (Hühner-eiweiss oder Rinderserum) CuSO_4 unter der Fällungskonzentration und bestimmten bei willkürlich gewählter Wechselzahl die Stromstärke, die gerade ausreichte, das Eiweiss an einer Cu-Elektrode, einem verkupferten, auf der Kante stehenden Lamettafaden, der unter dem Mikroskop beobachtet wurde, zur Ausfällung zu bringen. In derselben Lösung liess sich der Versuch dann mit veränderter Wechselzahl sofort wiederholen und so ganze Serien von Beobachtungen gewinnen. Auf diese Weise liess sich das „Quadratwurzelgesetz“ fast mit derselben Genauigkeit wie durch die Potentialmessung bestätigen (Messungen mit zwei Maschinen zwischen 10 und 960 Wechseln pro Sek.)²⁾.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 36 S. 400.

2) Ehe wir diese Methode ausarbeiteten, versuchten wir andere, um die Konzentrationsveränderung an Elektroden optisch zu bestimmen. Stark übersättigte Lösungen von CuSO_4 wurden in Reagenzrohre gefüllt, in die zwei verkupferte Platinstifte eingeschmolzen waren, und die mit einem Ansatzrohr zum Zuschmelzen versehen waren. Die Rohre wurden dann zugeschmolzen und in einem grossen Paraffinbad von konstanter Temperatur (20°C.) gehalten. Alsdann wurden bei starker Beleuchtung die dicht einander gegenüberliegenden Elektroden mittelst einer Lupe beobachtet, und während ein Wechselstrom durch die Lösung hindurchgeschickt wurde, die Stromstärke bestimmt, die eben hinreichte, die Lösung an den

Umgekehrt enthalten diese Versuche den Hinweis, dass für die Eiweissausfällung die Konzentration der Elektrolyte eine gewisse, nicht gar zu kleine Zeit über den Schwellwert gesteigert sein muss. Denn das Quadratwurzelgesetz gilt für die mittlere Konzentration an den Elektroden, während die maximale Konzentration, die durch einen Wellenberg der Sinusschwingung erreicht wird, einem ganz anderen Gesetze gehorchen muss. Es genügt demnach nicht, die Konzentration der Elektrolyten nur für einen ganz geringen Moment über den Grenzwert zu steigern, um eine sichtbare Ausfällung zu erhalten.

Massgebend für die Fällung ist, wie leicht ersichtlich, die durch die anodische Phase bewirkte Konzentrationserhöhung der Cu-ionen durch Auflösung der Elektrode, die die Konzentrationsverminderung in der kathodischen Stromphase überwiegt.

Nach den so gewonnenen Versuchsreihen suchten wir die im Organismus gegebenen oder wenigstens möglichen Bedingungen ganz zu realisieren und den eigentlichen Angelpunkt des Gesetzes, die Konzentrationserhöhung der Elektrolyte durch Wechselstrom an tierischen Membranen quantitativ zu verfolgen. Hierzu bedienten wir uns der Eigenschaft der Eiweisskörper, durch Alkali- und Erdalkalisalze über eine gewisse Konzentration dieser ausgesalzen zu werden. Dabei ist die Fällung durch Alkalisalze umkehrbar und wird nur bei grösserem Säurezusatz irreversibel¹⁾. Die Versuchsanordnung

Elektroden zur Kristallisation zu bringen. Die Rohre wurden dann im Wasserbad so lange erwärmt, bis die Kristalle in Lösung gingen, alsdann abgekühlt, wieder ins Paraffin gehängt und der Versuch mit veränderter Wechselzahl wiederholt. Hier ergab sich in vielfachen Messungen ebenfalls das Resultat, dass bei höheren Wechselzahlen die Stromintensität zur Kristallisation grösser sein musste. Die Beziehung des Quadratwurzelgesetzes und überhaupt konstante Werte konnten wir jedoch nicht erhalten. Erstens war trotz des Paraffinbades eine lokale Temperaturerhöhung an den Elektroden nicht auszuschliessen; zweitens wurden die Lösungen durch das wiederholte Aufkochen selbst verändert; es bildete sich basisches Salz (wohl durch die Glaswand bewirkt), das nicht mehr ganz in Lösung ging. Die Fehler liessen sich vielleicht ausschliessen, wenn man die Elektroden besonders kühle und in Quarzgefässen arbeiten würde. Da es aber schliesslich überhaupt fraglich war, ob die Metastabilität übersättigter Lösungen eine ganz scharfe Grenze hat, zudem die hier gegebenen Verhältnisse von denen des Organismus zu weit abstehen, um besonderes physiologisches Interesse zu haben, so haben wir diese Versuche nicht weiter verfolgt. Qualitativ haben wir die besten Resultate mit einer 65 % igen und einer 69,3 % igen ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) Lösung erzielt. Die Versuche sind im folgenden nicht weiter berührt worden.

1) Vgl. Freundlich, Kapillarchemie S. 425.

bestand im Prinzip darin, dass eine tierische Membran eine mit Elektrolyten versetzte Eiweisslösung von einer einfachen Elektrolytlösung abschloss; durch einen Wechselstrom, der durch diese Anordnung hindurchging, musste an der Membran, falls dieselbe für die Elektrolyte schwer oder gar nicht durchlässig war, eine Anstauung derselben stattfinden, die unter Umständen so gross werden konnte, dass das Eiweiss dadurch zur Ausflockung gebracht wird. Wenn man nun die Bedingungen herstellt, die im Organismus vorliegen, d. h. frisches, unverändertes Serum oder Hühnereiweiss benutzt, so erweist sich sehr schnell, dass die Konzentrationen der Salze darin zu gering sind, um eine sichtbare Ausflockung durch die relativ geringe Anstauung beim Wechselstrom hervorzurufen.

Dagegen lässt sich durch Steigerung der Konzentration der Salze eine Ausfällung durch Wechselstrom tatsächlich erzielen. Dieselbe gelingt indes regelmässig nur dann, wenn zu einer Lösung eines Erdalkalisalzes einige Tropfen HCl hinzugefügt werden. Zugleich wird der Widerstand in dem Stromkreis durch den Säurezusatz herabgesetzt, und dies zeigt, dass die Salzsäure die Stromführung durch die Membran übernimmt, während das Erdalkalisalz sich an ihr anstaut. Es sind also die Bedingungen der Theorie hier genau erfüllt¹⁾. Die besten Werte erzielten wir mit einer Mischung von $\frac{1}{2}$ —1 ccm 10 % $MgCl_2$ mit ebensoviel 13 % $CaCl_2$ und fünf bis sechs Tropfen HCl (2 n) zu 3—4 ccm Ochsen Serum. Die Lösung wird dabei stark rötlich und schwach opaleszierend, aber bleibt ganz klar; trübe Lösungen oder solche, die sich während des Versuches stark trübten, wurden verworfen. Als Membranen dienten käufliche Fischblase und Goldschlägerhäutchen. Mit frischer Fischblase und Zwiebelhäutchen wurden nur einige zweifelhafte Resultate erzielt. Eierhäutchen und Mesenterien von Tieren zerrissen zu leicht. Die Anordnung bestand darin, dass die Membran über eine durchbohrte Glaskugel gezogen war, die sich am Ende eines Rohres befand. Das Rohr wurde mit physiolog. NaCl-Lösung unter Zusatz des Elektrolytgemisches gefüllt und das Ganze in ein Serum gehängt, das mit dem gleichen Elektrolytgemisch versetzt war. Die Stromzuführung geschah auf der Seite des Serums durch Gelatine, die mit $MgCl_2$ versetzt war, weil sonst das Eiweiss an der Elektrode ausfiel. Die Membran, die das Loch in der Glaskugel bedeckte, wurde scharf

1) Vgl. Nernst, Pflüger's Arch. Bd. 122 S. 277.

beleuchtet und die Trübung derselben beim Wechselstromdurchgang festgestellt. Nach jedem Versuch ging das Eiweiss an der Membran entweder von selbst wieder in Lösung oder wurde durch einen Pinsel entfernt. Die so gewonnenen Versuchsserien von 13 bis 940 Wechseln pro Sek. bestätigen ebenfalls das Quadratwurzelgesetz sehr gut, wenn sie bei der Unsicherheit der Beobachtung auch erklärlicher Weise nicht so genau sind. — Sollte man die Einwirkung der Elektrolyte auf die Kolloide als das wesentliche Moment der Nervenreizung betrachten, so würden natürlich nicht die hier dargestellten Aussalzen in Frage kommen; doch kann man wohl annehmen, dass andere reversible Zustandsänderungen schon bei geringeren Konzentrationsverschiebungen der Elektrolyte eintreten und in ihrem Verhalten den sichtbaren Veränderungen parallel gehen.

V.

Theoretische Bemerkungen.

Nach Nernst¹⁾ ist die an einer Wechselstromelektrode bzw. -Membran jeweils herrschende Konzentration

$$C = C_0 + k \int_0^t \frac{\partial m}{\partial x} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Darin ist C_0 die Anfangskonzentration, k die Diffusionskonstante, $m = \frac{\partial c}{\partial x}$ der Konzentrationsgradient.

m wird erhalten, indem man die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

unter den Grenzbedingungen

für $t = 0$ und beliebige x $m = 0$

„ $x = \infty$ „ „ t $m = 0$

„ $x = 0$ $m = \frac{\alpha v}{k} \left(\cos nt + \frac{\pi}{2} \right).$

integriert, und zwar ist dann

$$m = \frac{\alpha v}{k} \left[e^{-x \sqrt{\frac{n}{2k}}} \cos \left(nt - x \sqrt{\frac{n}{2k}} \right) \right] - \frac{\alpha v}{2k^{1.5} \sqrt{\pi t}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2 \sqrt{\frac{n}{2k}}} \cos \alpha \sqrt{\frac{n}{2k}} \left(e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4kt}} - e^{-\frac{(\alpha+x)^2}{4kt}} \right) d\alpha. \quad (3).$$

1) Pflüger's Arch. Bd. 122 S. 285. 1908.

Wenn man nun $\frac{\partial m}{\partial x}$ bildet, dann liefert das zweite Glied einen Ausdruck von der Form

$$\frac{a \nu}{2 k^{1,5} \sqrt{\pi t}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2} V^{\frac{n}{2k}} \cos \alpha \sqrt{\frac{n}{2k}} \\ \left(e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4kt}} \cdot 2(x-\alpha) - e^{-\frac{(\alpha+x)^2}{4kt}} \cdot 2(\alpha-x) \right) d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

welcher für sehr kleine Werte von x schon bei kleinen Werten von t sehr klein wird und vernachlässigt werden kann. Je grösser x ist, desto grösser muss t werden, damit sich der Ausdruck der Null nähert, d. h. je grösser die Entfernung von der Elektrode oder von der Membran ist, desto länger dauert es, bis der Vorgang an diesem Punkt stationär geworden ist. Für grosse t fällt der Ausdruck weg, und das erste Glied liefert die Lösung.

Nernst hat nun, indem er $x=0$ setzte, das Quadratwurzelgesetz erhalten, d. h. er verfolgt den Vorgang unendlich nah an der Elektrode bzw. an der Membran. Praktisch ist es natürlich nicht möglich, den Vorgang unendlich nah an den Elektroden messend zu verfolgen; eine gewisse Schichtdicke muss selbst bei der Messung des Potentials angenommen werden. Bei unseren Versuchen über die Ausfällung des Eiweisses an Cu-Elektroden und an Membranen ist die Schichtdicke schon recht erheblich, da sonst die Ausfällung nicht sichtbar wäre. Wir haben deshalb versucht, die experimentellen Ergebnisse auch mathematisch zu verifizieren, indem die Schichtdicken mit in Rechnung gezogen wurden. Die Reizschwelle würde demnach erreicht werden, wenn die mittlere Konzentration in dem Raum zwischen $x=0$ und x einen bestimmten Betrag erreicht. Es gilt dann also der Ausdruck

$$C = C_0 + \frac{k}{x} \int_0^x \int_0^t \frac{\partial m}{\partial x} dt \cdot dx \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Wir erhalten dann für die Reizschwelle:

$$\frac{a \cdot \nu \frac{1}{n} \left(e^{-x} V^{\frac{n}{2k}} - 1 \right)}{x} = \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

Als spezieller Fall, für $x=0$ ergibt sich dann das Quadratwurzelgesetz, und zwar erhält man es, indem man Zähler und Nenner nach x differenziert und dann $x=0$ setzt.

Wenn man die Schichtdicke ungefähr zu 0,0005 mm annimmt, dann lässt sich das Quadratwurzelgesetz im Bereiche zwischen 1 bis 1000 Wechseln pro Sekunde mit befriedigender Genauigkeit anwenden. Für Wechselzahlen grösser als 1000 und kleiner als 1 muss die nach demselben berechnete Konstante recht grosse Abweichungen zeigen.

Geht man nun gar in das Bereich von 10 000—100 000 Wechseln pro Sekunde, dann kommen so viele andere Momente in Frage, dass an eine experimentelle Prüfung der Formeln nicht gedacht werden kann. Bei den hohen Stromstärken, welche dann erforderlich sind, macht sich die Joule'sche Wärme stark bemerkbar; auch kann dann die Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen leicht in Frage kommen.

Um das Quadratwurzelgesetz und das in Formel (6) wiedergegebene miteinander vergleichen zu können, geben wir eine fingierte Tabelle. Darin bedeutet n die Wechselzahl pro Sekunde, i die Stromstärke in Ampère, x die Schichtdicke $= 0,001$ mm gesetzt, k die Diffusionskonstante von Calciumchlorid $= 0,62 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$.

n	i	$\frac{i}{\sqrt{n}}$	$\frac{i}{n} \left(\frac{e^{-x\sqrt{\frac{n}{2k}}} - 1}{x} \right)$
9	0,009	0,003	0,55
49	0,021	0,003	0,36
64	0,024	0,003	0,33
100	0,030	0,003	0,28
10 000	0,300	0,003	0,03

VI.

Apparatur.

Zur Erzeugung des Wechselstroms dienten zwei verschiedene Maschinen. Für Wechsel von 10—70 pro Sekunde bedienten wir uns eines Wechselstromumformers von Reiniger, Geppert und Schall¹⁾, für Wechsel von 30—900 pro Sekunde einer selbstgebauten Hochfrequenzmaschine. Der Wechselstromumformer wurde mit städtischem Gleichstrom gespeist (220 Volt). Der erzeugte

1) Für Überlassung desselben sind wir der Firma Reiniger, Geppert und Schall zu grossem Dank verpflichtet.

Wechselstrom wurde durch einen Schlittentransformator geschickt, der die Schwingungen sinusförmig gestaltete und zugleich zur Variierung der Stromstärke diente. Die maximale Spannung betrug 55 Volt. Zur Variierung der Geschwindigkeit dienten Vorschaltwiderstände.

Die Hochfrequenzmaschine war folgendermassen gebaut: Auf ein Rad von 13 cm Durchmesser waren 20 Klingelmagneten derartig hintereinander geschaltet, dass immer abwechselnd ein Nordpol und ein Südpol entstand, wenn der Strom hindurchgeschickt wurde. Die beiden freien Enden waren leitend mit zwei durch Hartgummi isolierten Schleifringen verbunden, die an den Radspeichen befestigt waren.

Dieser Anker wurde auf der Welle eines $\frac{1}{10}$ P.S.-Motors, welcher maximal 3000 Touren pro Minute machte, aufgeschraubt. Zwei Schleiffedern, die an die Ringe angelegt sind, besorgten die dauernde Erregung der 20 kleinen Magnete durch eine Batterie von 40 oder 80 Volt. Als Induktionsmagnet diente eine flache, auf einem weichen Eisenkern befestigte Spule von 5 cm Durchmesser und 6 mm Bewicklungsdicke.

Entsprechend der Anzahl der Magnete erhielten wir Wechselzahlen bis 960 pro Sekunde; die maximale Spannung betrug 47 Volt. Auch bei dieser Maschine wurden Stromstärke und Wechselzahl durch verschiebbare Widerstände reguliert.

Zur Zählung der Wechselzahl wurde auf die Achse der Maschinen ein Tourenzähler aufgeschraubt, der mit einer Fünftelsekundenuhr abgelesen wurde. Die Messung der Stromstärke geschah mit einem Hitzdrahtamperemeter von Hartmann und Braun, das zwei Messbereiche 0,010—0,150 Ampere und von 0,10—1,5 Ampere besass. Durch Schätzung konnten Unterschiede von 0,0005 Amp. noch bequem bestimmt werden.

Bei den meisten Versuchen wurde ein Kondensator, bestehend aus 50 Staniolblättern zwischen Schreibpapier, an die Klemmen des Sekundärkreises der Maschine gelegt. Derselbe besass eine Kapazität von 40 Mikrofard und diente dazu, bei dem Funken der Maschine unregelmässige Stromstösse aufzufangen.

Bei den Potentialmessungen und Membranversuchen wurde das Amperemeter in den Stromkreis, in dem sich das Untersuchungsobjekt befand, geschaltet, in den Kuvettenversuchen lag es parallel. Diese letztere Schaltung ist später in Fig. 4 angegeben.

VII.

Messung des mittleren Potentials einer Elektrode unter der Einwirkung von Wechselströmen.

Die Messung des Potentials $\text{Pt} \mid \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ gegen eine Normalelektrode (InKCl) geschah mittels der Kompensationsmethode auf der Brücke unter Benutzung des Kapillarelektrometers. Als Vergleich diente ein Akkumulator, der durch ein Westonelement kontrolliert wurde. Da die elektromotorische Kraft unserer Versuchsanordnung durch die gewählten Mengenverhältnisse des Chromats und Chromalauns möglichst gering gemacht werden sollte (um in der Nähe des neutralen Punktes zu sein), so wurde das Westonelement stets mit in den Messkreis geschaltet. Dadurch wurden die Verschiebungen der elektromotorischen Kraft möglichst auf der Mitte der Brücke gemessen und konnten nach beiden Seiten beträchtlich weit gehen.

Für die Messung des Potentials einer stromdurchflossenen Elektrode kommt es darauf an, dass der „Reizstrom“ keine Störungen im Messkreis hervorruft. Für eine Reihe von Vorversuchen diente das Gefäß Fig. 1. Die durch den Wechselstrom zu polarisierende Pt-Elektrode war auf dem Boden angeschmolzen (*a*). In das gleiche Gefäß wurde die Gegenelektrode aus Pt-Blech für den Wechselstrom gehängt. Die Pt-Elektroden wurden vor den Versuchen platiniiert. Eine Kapillare, die auf der anderen Seite mit der Zwischenlösung zur Normalelektrode kommuniziert (bei *b*), wurde dicht an die zu messende Elektrode herangeführt ¹⁾. Von den hier veröffentlichten Serien wurde Nr. II in diesem Gefäß aufgenommen; Nr. I in einem ähnlichen. Es wurde zunächst auf der Brücke die elektromotorische Kraft der Anordnung ohne Wechselstrom ermittelt; darauf ein Wechselstrom von beliebiger Wechselzahl und Stromstärke durch die Messelektrode geschickt (aber nie von solcher Stärke, dass Gas-

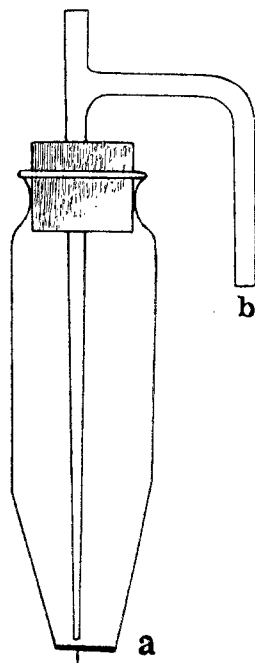


Fig. 1.

1) Vgl. Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 32 S. 208. 1900.

blasen aufstiegen). Das Potential veränderte sich dadurch. Die neue Einstellung auf der Brücke wurde jetzt fixiert. Die Wechselzahl des Stromes wurde mit Tourenzähler und Fünftelsekundenuhr, die Stromstärke am Hitzdrahtamperemeter abgelesen und dann der Strom ausgeschaltet. Nachdem festgestellt war, dass das Potential wieder annähernd auf den Ausgangswert gefallen war, wurde mit einer veränderten Wechselzahl gereizt und dann die Stromstärke so lange variiert, bis die frühere Einstellung ganz genau wieder erreicht war. Jetzt wurde wieder Wechselzahl und Stromstärke ermittelt, wieder ausgeschaltet, u. s. f., bis längere Serien gewonnen waren. Dabei musste man sich vor dem Irrtum schützen, nicht sogleich die Einstellung durch das Kapillarelektrometer festzuhalten, weil nämlich das Potential erst allmählich seinen konstanten Wert erreicht: der stationäre Zustand erfordert ein längeres Anhalten des Wechselstromes bei ein und derselben Stromstärke. Ferner ist ersichtlich, dass bei sehr langsamem Wechselstrom die Trägheit des Kapillarelektrometers nicht hinreicht, die einzelnen Schwankungen während der Sinusschwingung auszugleichen; daher gelingt hier die Ablesung des „mittleren Potentials“ nicht so genau.

Endlich sehr wichtig ist es, Kaliumchromat und Chromalaun in richtigen Mengenverhältnissen zu benutzen. Da die Lösungen sich beim Stehen verändern und einen Niederschlag bilden, der vor dem Gebrauch abfiltriert wird, so lässt sich eine bestimmte zu verwendende Menge der Substanzen nicht angeben. Wenn wir zu 5 % K_2CrO_4 mehr als 0,25 % Chromalaun zu gleichen Teilen (tropfenweise, unter Umschütteln) hinzugaben, so gab die Lösung, nachdem sie längere Zeit gestanden hatte, meist ein konstantes Potential von $-0,52$ Volt. Ein solches Potential wurde durch den Wechselstrom nur sehr wenig verschoben. Dies gelingt erst, wenn man noch weniger Chromalaun nimmt. Die Mengen sind jeweils bei den Tabellen angegeben. — Nach all diesen Vorbereitungen glückte es aber doch nur selten, mit Pt-Elektroden konstante Werte zu erzielen. Daran sind offenbar die Gasbeladungen der Elektroden schuld, die schon andere Experimentatoren bei der Benutzung von Pt-Elektroden gestört haben. Nach sehr kurzem Gebrauch gehen die Pt-Elektroden nicht mehr auf den ursprünglichen Wert zurück, sondern die beiden Pt-Elektroden für den Wechselstrom zeigen selbst gegeneinander eine Potentialdifferenz.

Die besseren, mit Pt-Elektroden aufgenommenen Serien sind folgende:

Tabelle I.

Maschine I. — Lösung: auf 500 ccm Wasser 20 g K_2CrO_4 und 0,4 g Chromalaun. Das Westonelement gegen den Akkumulator gibt die Ablesung auf der Brücke 510 mm (der positive Pol ist mit dem Brückenanfang verbunden). Bei Einschaltung des Elements Pt | Chrom. — Normalelektrode (Normalelektrode negativer Pol) 385 mm; mit dem Wechselstrom 470 mm. Daraus berechnet sich $\epsilon_{Chrom} = -0,033$ V. ohne Wechselstrom¹⁾, $= -0,203$ V. mit Wechselstrom.

Die Einstellung 470 mm wird festgehalten. $\frac{i}{\sqrt{n}} = k$.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
23,8	0,015	3,07
58,9	0,023	3,00
40,0	0,019	3,01
68,0	0,025	3,01

Tabelle II.

Maschine II. 5% K_2CrO_4 und 0,25% Chromalaun zu gleichen Teilen. Schaltung wie bei Tabelle I. Das Westonelement allein gibt 506 mm auf der Brücke. Bei Zuschaltung des Versuchselements 446 mm. Mit dem Wechselstrom 598 mm. Daraus berechnet $\epsilon_{Chrom} = -0,163$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,467$ V. mit Wechselstrom. Einstellung 598 mm.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
785	0,099	3,53
955	0,103	3,34
318	0,070	3,93
222	0,0595	3,99
106	0,043	4,17
102	0,042	4,16

Tabelle III.

Maschine II. Gefäß Fig. 2. 20 ccm 5% iges K_2CrO_4 , 20 ccm 0,5% iges $CrK(SO_4)_2$, 40 ccm Wasser. Dazu Fe_2SO_4 . Schaltung wie bisher. Westonelement allein 508 mm. Versuchselement zugeschaltet 515 mm. Mit Wechselstrom 615 mm. $\epsilon_{Chrom} = -0,297$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,497$ V. mit Wechselstrom. Einstellung 615 mm.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
174	0,019	1,44
345	0,028	1,51
131	0,020	1,75
318	0,030	1,68
129	0,021	1,84
90	0,017	1,79
79,5	0,015 ca.	1,69

1) Da es auf absolute Werte nicht ankommt, ist der Einfachheit halber der Akkumulator stets gleich 2 Volt gesetzt.

Für die weiteren Messungen benutzten wir Goldelektroden, die in der Chromatlösung ein konstantes Potential gaben und dasselbe selbst bei längerem Stehen und wiederholter Polarisierung nur wenig veränderten. Der Grund ist vielleicht der, dass etwas Gold in Lösung geht¹⁾. Doch zeigte sich hier ebenso wie später bei den Membranversuchen, dass stets die ersten Ablesungen falsch sind. Man muss die Goldelektroden ca. 10 Minuten lang mit dem Wechselstrom polarisieren, ehe man eine Serie aufnehmen kann. — Zugleich bedienten wir uns für die folgenden Serien eines neuen Gefäßes (Fig. 2). Bei *a* ist ein sehr feines Platindrahtnetz quer durch ein Rohr von $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser gespannt. Ein Pt-Draht verbindet das Netz mit

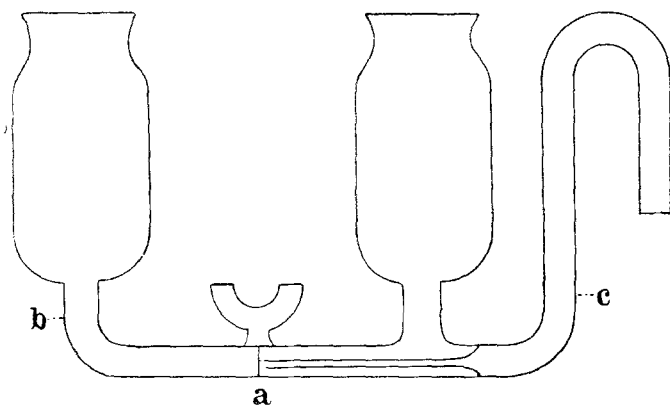


Fig. 2.

einem U-förmigen, mit Hg gefülltem Aufsatz für die doppelte Stromzuführung. Das Rohr trägt, wie die Figur zeigt, zwei zylinderförmige Aufsätze, so dass die Lösung durch das Drahtnetz bequem durchgespült werden konnte. Ein feines Rohr, das in den Heber zur Normalelektrode (*c*) unten eingeschmolzen war, reichte unmittelbar an das Platinnetz heran. Die Gegenelektrode wird bei *b* tief in die Röhre gesenkt und war ca. 3 cm von der Versuchselektrode entfernt. Diese Anordnung verhinderte vollständig, dass Stromlinien in die Normalelektrode gelangen konnten. Vor der Vergoldung wurde Tabelle III mit diesem Gefäß aufgenommen. Die Elektrode wurde stark vergoldet. Als Gegenelektrode diente feines Goldblech.

Die so aufgenommenen Serien IV—VII sind alle mit derselben

1) Ähnliches nimmt Mazzucchelli (Chem. Zentralbl. Bd. 2 S. 294. 1905) für Zinnelektroden bei dem Potential $\text{Cr} \cdots \rightleftharpoons \text{Cr} \cdots$ an.

Lösung gewonnen, zu deren Herstellung ursprünglich 20 ccm 0,5 Chromalaun auf etwa 100 ccm 5 % K_2CrO_4 verwandt waren. Die Analyse nach Beendigung der Versuche ergab einen Gehalt der Gesamtlösung von 3,88 % an Kaliumchromat. Chromalaun war analytisch nicht nachzuweisen.

Alle hier abgedruckten Tabellen sind genau in der Reihenfolge gewonnen, wie sie veröffentlicht sind; auch ist kein Wert aus einer Serie fortgelassen, ausser wo gelegentlich ein sofort erkennbares Versehen bei der Ablesung stattfand. Dagegen sind meist zu Anfang einige Versuche fortgefallen, da, wie erwähnt, zunächst eine konstante Einstellung erzielt werden muss. Ebenso sind später die ersten zwei bis drei Beobachtungen fortgelassen, die immer herausfielen, und gelegentlich die letzten, die speziell bei den Versuchen mit Eiweiss keine deutlichen Resultate gaben.

Tabelle IV.

Lösung vgl. Text. Gleiche Anordnung wie bisher. Weston allein 508 mm; Versuchselement zugeschaltet 467 mm; mit Wechselstrom 550 mm. $\varepsilon_{Chrom} = -0,201$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,367$ V. mit Wechselstrom.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
550	0,082	3,50
910	0,112	3,72
45,0	0,022 ca.	3,3
97,5	0,035	3,55
236	0,055	3,58
426	0,075	3,63
905	0,119	3,96
640	0,096	3,80
325	0,064	3,55

Tabelle V.

Weston allein 508 mm; Versuchselement dazu 481 mm; mit Wechselstrom 560 mm. $\varepsilon_{Chrom} = -0,229$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,387$ V. mit Wechselstrom.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
312	0,060	3,40
900	0,114	3,80
286	0,060	3,55
910	0,116	3,85
99	0,034	3,41
222	0,055	3,68
413	0,075	3,68
200	0,054	3,81
154	0,049	3,94
885	0,112	3,77
536	0,090	3,88
108	0,036	3,42

Tabelle VI.

Weston allein 498 mm; Versuchselement dazu 482 mm; mit Wechselstrom
535 mm. $\epsilon_{\text{Chrom}} = -0,201$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,357$ V. mit Wechselstrom.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
100	0,020	2,00
66,2	0,015	1,85
444	0,039	1,85
900	0,061	2,03
673	0,051	1,97
900	0,061	2,03

Tabelle VII.

Weston allein 507 mm; Versuchselement dazu 507 mm; mit Wechselstrom
560 mm. $\epsilon_{\text{Chrom}} = -0,283$ V. ohne Wechselstrom, $= -0,389$ V. mit Wechselstrom.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
104	0,025	2,45
78	0,0205	2,32
463	0,053	2,46
59	0,0155	2,02
52	0,014	1,95
144	0,027	2,25
68,5	0,016	1,94
930	0,071	2,32
343	0,041	2,22
540	0,055	2,37
60	0,015	1,94
133	0,023	2,00
282	0,035	2,08
930	0,069	2,26

Eine genauere Analyse der vorstehend abgedruckten Tabellen, ebenso wie einiger nicht veröffentlichter, zeigt, dass im allgemeinen bei hohen Wechselzahlen die für die Konstanz des Potentials benötigte Stromstärke gegenüber den kleinen Wechselzahlen relativ zu hoch ist, d. h. dass die Konstante mit steigender Wechselzahl etwas steigt. Woher das kommt, lässt sich nicht entscheiden. Vielleicht hängt es mit der äusserst langsamen Einstellungszeit des konstanten Potentials bei langsameren Wechseln zusammen.

VIII.

Eiweissausfällung an Cu-Elektroden entsprechend dem Quadratwurzelgesetz.

Zu diesen Versuchen wurde Hühnereiweiss oder Ochsen Serum benutzt. Das Hühnereiweiss wurde geschlagen, in einem Zylinder

stehen gelassen und die sich absetzende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so dass die Globuline ausfielen, die abfiltriert wurden. Die Versuche gelangen in allen Verdünnungen des Eiweisses, wenn dasselbe nur klar erhalten wurde. Ob das Eiweiss dialysiert wurde oder nicht, machte keinen Unterschied. Bei den Eiweisslösungen wurde vor dem Versuch eine Cu-Lösung ausprobiert, die gerade noch keine Trübung hervorrief. Diese wurde der Eiweisslösung zugesetzt. Eine später sich einstellende Trübung wurde abfiltriert. Am brauchbarsten waren Lösungen, die sich mit CuSO_4 allmählich getrübt hatten und dann filtriert wurden. Diese blieben meist ganz

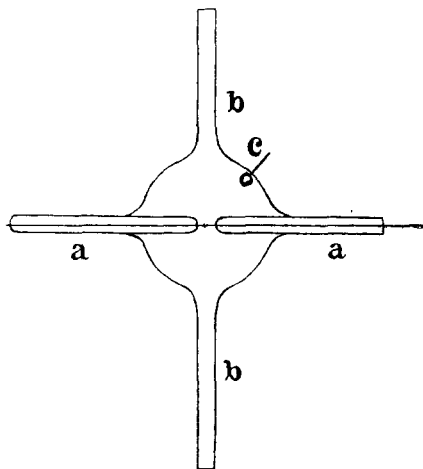


Fig. 3.

klar und liessen sich noch nach Tagen benutzen. Das Serum, das durch Zentrifugieren geschlagenen Blutes gewonnen war, ist gegen CuSO_4 viel empfindlicher als Hühnereiweiss, wohl weil es noch die Globuline enthält. Anfangs wurde auch durch Probieren eine geeignete CuSO_4 -Lösung hergestellt. Später verwandten wir stets zu gleichen Teilen Serum und CuSO_4 -Lösung (ein Mol pro 25 000 l), was sich als brauchbar erwiesen hatte. Mit CuSO_4 hält sich auch das Serum mehrere Tage gut, doch muss gelegentlich eine Trübung abfiltriert werden.

Als Versuchsgefäß diente eine Kuvette aus Glas (Fig. 3). Dieselbe hatte etwa halbkugelförmige Gestalt, mit kreuzweis angeordneten Röhrenfortsätzen. Zwei gegenüberliegende Röhren (*a a*) ragten in das Lumen hinein und besaßen an ihren Enden, die etwa 2 mm

Abstand voneinander hatten, ganz feine Öffnungen, durch die ein Lamettafaden durchgezogen werden konnte. Bei *c* war ein dicker Platindraht eingeschmolzen. Die Kuvette wurde folgendermaassen benutzt. Der Pt-Draht *c* wurde dick verkupfert. Ein sehr gleichmässig verkupfelter Lamettafaden wurde durch die Röhren (*a a*) durchgezogen, so aufgestellt, dass man von oben gerade auf seine Kante sah, und die freien Röhrenenden mit Gummischläuchen und Glasstift fest verschlossen. An die Röhren *b b* wurden Gummischläuche gesteckt, die vorbereitete Eiweisslösung durch diese eingefüllt und dann die Kuvette auf dem Objektisch eines Mikroskops festgespannt. Bei ca. fünfzigfacher Vergrösserung war jetzt das innere freie Stück des Lamettafadens in seiner ganzen Länge im Gesichtsfeld sichtbar und bildete eine schmale scharfe Linie. Ein an den Pt-Draht *c* angelöteter Cu-Draht und ein Ende des Lamettafadens tauchten in Quecksilbernäpfe, durch die die Stromzuführung vermittelt wurde. Die Anordnung gestattete sowohl ein wiederholtes Durchspülen der Eiweisslösung wie ein Entfernen der ausgefallenen Niederschläge durch leichtes Quetschen eines Gummischlauches bei *b*; endlich ein Verschieben des Lamettafadens, falls sich eine Stelle als ungeeignet erwies oder durch einen festen Niederschlag verändert war. — Da die Ausfällung des Eiweisses an dem Lamettafaden schon bei äusserst schwachen Wechselströmen stattfand, so wurde das Amperemeter in einen Nebenschluss gelegt. In diesem Fall ist die durch die Kuvette gehende Strommenge der im Amperemeter abgelesenen nur dann proportional, wenn sich der Widerstand der Kuvette nicht ändert; aus diesem Grunde wurde bei den späteren Versuchen der Widerstand der Kuvette wiederholt gemessen. Er nahm während einer längeren Versuchsserie meist nicht unbeträchtlich ab (von 1200 Ω bis 900 Ω , oder von 800 Ω bis 600 Ω). Dieser Fehler konnte nur deshalb vernachlässigt werden, weil in den Versuchen mit Ochsen Serum, die auch die besten Resultate gaben, noch ein Rheostat von 9000 bis 10 000 Ω in den Kuvettenkreis geschaltet wurde. Anderseits beruht die Widerstandsabnahme doch auf einer Veränderung der Lösung — wahrscheinlich der Erwärmung infolge starker Beleuchtung — und muss so die Bedingungen für die Gültigkeit des Gesetzes verändern. Da der Widerstand des Amperemeters 21,6 Ω betrug, so war die tatsächlich durch die Kuvette gehende Stromstärke bei den Versuchen mit Hühnereiweiss etwa $\frac{1}{40}$, bei denen mit Rinderserum im allgemeinen

$\frac{1}{500}$ der abgelesenen. — Die Schaltung bei den Versuchen mit der Maschine II und mit Serum ist auf Fig. 4 abgebildet. Sie ist wohl von selbst verständlich. Durch eine Wippe wurde der Wechselstrom ausgeschaltet und die Kuvette mit einer Universal-messbrücke nach Kohlrausch zur Kontrolle des Widerstandes in Verbindung gesetzt.

Die Untersuchung geschah derart, dass bei willkürlich gewählter Wechselzahl die Stromstärke ganz langsam (ruckweise um ein Milliampere mit mehreren Sekunden Zwischenpause) so lange gesteigert wurde, bis ein Niederschlag an der Kante des Lamettfadens sichtbar wurde. Nach einiger Übung gelang es, denselben schon im allerersten Beginn zu sehen; hält man jetzt die Stromstärke einige Zeit konstant, so verbreitet sich ein körniger Streifen sehr schnell zu beiden Seiten des Fadens. Dies wurde jedoch nicht ganz abgewartet, sondern nach Ausschaltung des Stromes der Niederschlag durch Quetschen am Gummischlauch fortgespült und ein neuer Versuch mit veränderter Wechselzahl an- gestellt. Wird vorsichtig ver- fahren, so bleibt der Faden ganz unverändert, und auch am Schluss ist die Lösung noch klar (der Niederschlag ist ganz minimal); sonst muss die Lösung weiter

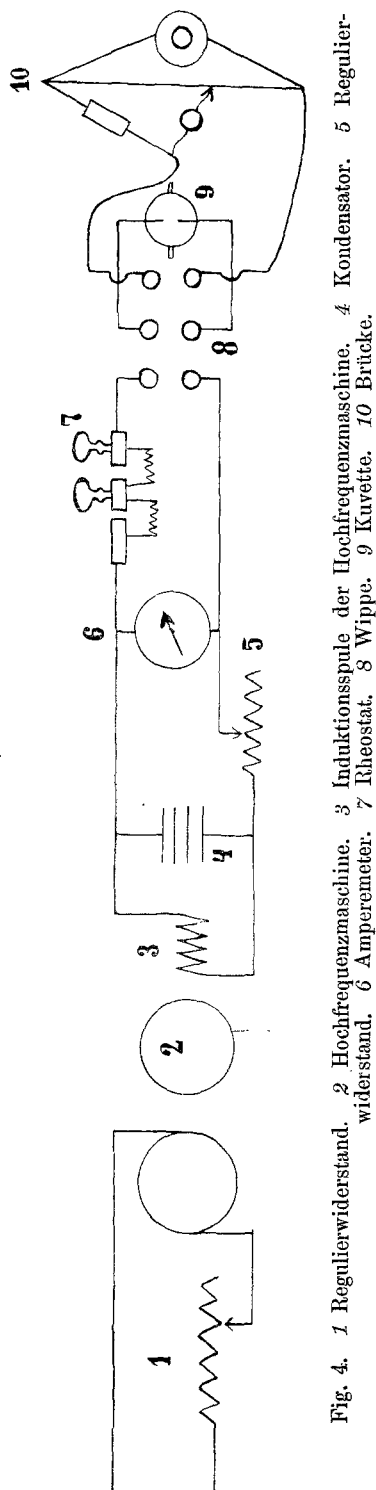


Fig. 4. 1 Regulierwiderstand. 2 Hochfrequenzmaschine. 3 Induktionsspule der Hochfrequenzmaschine. 4 Kondensator. 5 Regulierwiderstand. 6 Amperemeter. 7 Rheostat. 8 Wippe. 9 Kuvette. 10 Brücke.

durchgespült oder der Faden erneuert werden. Auch sind manche Lösungen so labil, dass sie von selbst ausfallen. In all diesen Fällen wurde eine neue Serie angefangen. Um Selbsttäuschung zu verhindern und keiner Suggestion zu unterliegen, was bei der mühsamen Beobachtung naheliegen konnte, übernahm einer von uns die mikroskopische Beobachtung und gab den Beginn des Ausfalls an, während der andere unabhängig davon Stromstärke und Wechselzahl in diesem Moment bestimmte.

Auf diese Weise sind alle folgenden Serien gewonnen; auch mehrere ähnliche, die nicht veröffentlicht sind, dagegen auch einige andere, hier nicht reproduzierte, die viel schlechter stimmen. Da jedoch auch bei diesen die Konstante keinen Gang zeigt, und die überwiegende Mehrzahl der aufgenommenen Versuchsreihen den hier veröffentlichten analog ist, so glaubten wir diese vernachlässigen und auf zufällige Störungen zurückführen zu dürfen. Auch im folgenden sind meist die ersten Versuche (während denen der Widerstand schnell sank) und gelegentlich die letzten, bei denen der Faden oder die Lösung schon verdorben war, weggelassen, dagegen innerhalb der Serien alle Resultate und in der Reihenfolge der Aufnahme reproduziert. — Wie in den Tabellen ersichtlich ist, sind häufig unmittelbar nacheinander, gelegentlich auch nach längeren Zwischenräumen, genau dieselben Geschwindigkeiten benutzt. Aus diesen Beobachtungen gewinnt man ein ungefähres Maass der Genauigkeit der Methode.

Tabelle VIII.

Maschine I. Verdünntes Hühnereiweiss. CuSO_4 -Menge nicht bestimmt. i durch 40 zu dividieren.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
59	0,058	0,76
59	0,058	0,76
44,5	0,040	0,60
44,5	0,0405	0,61
36	0,038	0,64
36	0,040	0,67
22	0,031—0,032	0,675
22	0,0335	0,72
15,2	0,028—0,029	0,73
15,2	0,027	0,69
10,8	0,026	0,79
11,3	0,027	0,80

Tabelle IX.

Genau wie Tabelle VIII.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
68,5	0,068	0,82
58,5	0,060	0,79
55,5	0,058	0,78
42,5	0,043	0,66
42,5	0,042	0,645
38	0,038	0,62
38,6	0,039	0,63
33,4	0,037	0,645
25,7	0,036	0,71
25,7	0,0355	0,70
20,4	0,037	0,82
21,7	0,038	0,815
63	0,061	0,77
63	0,061	0,77
70	0,062	0,74
70	0,064	0,76

Tabelle X.

Vgl. Tabelle VIII.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
18,5	0,046	1,03
23,2	0,054	1,12
22,6	0,052	1,09
39,2	0,066	1,01
50	0,074	1,05
50	0,076	1,08
62,5	0,086	1,07
16,7	0,044	1,08

Tabelle XI.

Vgl. Tabelle VIII.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
14,6	0,031	0,81
11,4	0,023	0,685
11,4	0,024	0,71
12,9	0,029	0,81
15,8	0,031	0,78
13,5	0,033	0,77
63	0,049	0,62
63	0,051	0,645
54,5	0,047	0,64
54,5	0,047	0,64
50	0,045	0,64
41,5	0,043	0,67
40,5	0,043	0,675

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
39,3	0,041	0,70
32,7	0,040	0,70
27,6	0,035	0,67
26,6	0,038	0,74
23,5	0,031	0,64
20,4	0,027	0,60
18,5	0,029	0,68
15,0	0,024	0,62
71	0,0575	0,685
71	0,058	0,69

Tabelle XII.

Ochsen Serum. Vorgeschaltet 9000 Ω . Die wahre Stromstärke ca. $\frac{1}{500}$ der abgelesenen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-2}$
21,5	0,046	0,99
40,0	0,059	0,93
46,0	0,067	0,99
62,3	0,080	1,00
62,3	0,079	0,985
71,5	0,083	0,975
71,5	0,083	0,975
14,9	0,036	0,91
14,9	0,036	0,91
13,8	0,034	0,915
27,7	0,051	0,97

Tabelle XIII.

Maschine II. Serum zu gleichen Teilen mit CuSO_4 ($\frac{1}{25000}$ m). Vorgeschaltet 10000 Ω . Schaltung wie Fig. 4. Widerstand der Kuvette 550 Ω .

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
322	0,065	3,62
445	0,070	3,32
632	0,100	3,99
870	0,108	3,58
286	0,054	3,19
159	0,047	3,63
152	0,045	3,65
55,5	0,031	4,16
645	0,092	3,62
835	0,113	3,85
827	0,117	4,07

Tabelle XIV.

Wie Tabelle XIII. Widerstand der Kuvette ca. 750 Ω .

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
37,7	0,022 – 0,023	3,66
50,0	0,023	3,25
870	0,101	3,40
688	0,094	3,58

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
Widerstand ca. 600 Ω .		
375	0,077	3,98
282	0,0645	3,84
227	0,058	3,85
148	0,054	4,65
105	0,039	3,80
52,5	0,036	4,96
98	0,039	3,95
360	0,079—0,080	4,20
455	0,0895	4,20
540	0,1055	4,42
895	0,128	4,28
204	0,063	4,41

Tabelle XV.

Wie Tabelle XIII. Widerstand der Kuvette ca. 1500 Ω .

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
44,5	0,027	4,05
910	0,139	4,62
582	0,101	4,17
408	0,078	3,86
368	0,072	3,75
347	0,076	4,08
256	0,071	4,43
920	0,132	4,35
168	0,059	4,55
166	0,052	4,03
Widerstand ca. 1200 Ω .		
142	0,041	3,45
152	0,046	3,72
103	0,035	3,44
960	0,123	3,97

Tabelle XVI.

Wie Tabelle XIII. Widerstand der Kuvette 1200 Ω .

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
235	0,069	4,50
157	0,055	4,40
130	0,042	3,69
23,1	0,0205	4,26
955	0,132	4,27
385	0,0855	4,36
288	0,0715	4,22
133	0,061	5,27
80	0,036	4,03
785	0,122	4,35
154	0,058	4,66
100	0,051	5,10
38,2	0,027	4,36

IX.

Die Ausfällung von Eiweiss an Membranen nach dem Quadratwurzelgesetz.

Die Versuche wurden in einer Anordnung, die Fig. 5 zeigt, ausgeführt. Die Glasröhre *a* besass am Ende eine halbkugelförmige Aufblasung, die auf der Höhe der Konvexität ein Loch von ca. 1 mm Durchmesser hatte (wir benutzten Löcher von 1 bis 2,5 mm Durchmesser). An der dieser Halbkugel gegenüberliegenden Rückwand

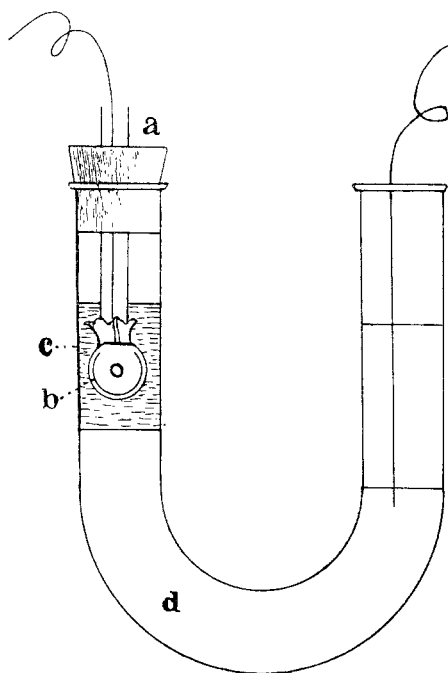


Fig. 5.

war ebenfalls eine Halbkugel aufgeblasen, die aber flachgedrückt war; auf diese Weise entstand (bei *b*) eine ringförmige Einschnürung. Die benutzte Membran, alte Fischblase oder Goldschlägerhäutchen, wurde über den Glaskopf gezogen, um den Hals (bei *c*), und ausserdem um die Rinne (bei *b*) fest zugebunden, oben abgeschnitten und ausserdem das die flache Seite des Kopfes bedeckende Stück mit einem Messer abgeschnitten. Auf diese Weise konnte man durch die Membran durchsehen, ohne dass die Rückwand beschattet wurde. Diese Röhre

wurde innen in einigen Versuchen mit verdünntem CaCl_2 gefüllt, in den späteren mit einem Elektrolytgemisch von gleicher Zusammensetzung, wie es im Serum benutzt wurde. Die so vorbereitete Röhre wird in die Serumlösung gehängt, die sich in einem U-Rohr befindet. Der untere Teil des U-Rohres (*d*) ist mit Gelatine, der Mg-Chlorid zugesetzt ist, gefüllt. Der eine Draht taucht in eine im zweiten Schenkel auf die Gelatine geschichtete NaCl-Lösung, der andere Draht führt in die durchbohrte Glasröhre bis auf den Boden. Das U-Rohr wird in ein grosses Becherglas mit Wasser gehängt, um die Temperatur konstant zu halten, und dann

von hinten stark beleuchtet, so dass man die Membran vor der Durchbohrung hell und durchscheinend sieht. Jetzt wird ein Wechselstrom mit wachsender Intensität durch die Anordnung geschickt bis zu dem Momente, wo die Membran trübe wird. Dann wird gezählt und die Stromstärke gemessen, das Eiweiss von der Membran abgetupft und der Versuch wiederholt. — Über die Zusammensetzung des Elektrolytgemisches ist schon in Kapitel IV das Nötige gesagt. Die genaue Zusammensetzung, die je nach der Trübung des Serums durch Zusätze variiert wurde, ist über den Tabellen angegeben. Das Serum blieb vor dem Versuch einige Zeit stehen, um zu kontrollieren, ob es klar blieb. Dann wurde der Wechselstrom zunächst mehrmals durch die Membran geschickt, da eine genaue Einstellung erst nach mehreren Versuchen eintrat. Die ersten Versuchsreihen mussten am Schluss meist abgebrochen werden, weil die Lösung sich getrübt hatte¹⁾; später gelang es, das Serum bis zum Schluss ganz unverändert klar zu halten. — Zuerst geschah es wiederholt, dass die Membran sich selbst trübte (bei zu hohen Stromstärken), indem sie ins Kochen geriet und Gasblasen aufstiegen. Diese Trübung ist aber irreversibel. Bei den hier reproduzierten Serien ist die Stromstärke viel geringer; das Eiweiss sass aussen auf der Membran auf und liess sich durch einen Pinsel entfernen oder ging von selbst nach Stromunterbrechung in Lösung. Die Stromstärke variierte, abgesehen von den eingeschalteten Widerständen, natürlich erstens mit der Länge des Gelatinerohrs, zweitens hauptsächlich mit der Grösse des Lochs in der Kugel. Die kleineren Öffnungen waren aber wegen der grösseren Stromdichte brauchbarer. Ebenso liess die Membran nach Ätherextraktion erheblich mehr Strom durch; das Quadratwurzelgesetz wurde dadurch nicht alteriert.

Bei Benutzung des kleineren Lochs (1 mm Durchmesser) betrug der Widerstand des ganzen Systems 300 bis 400 Ω . — Das Ampere-meter wurde in den Stromkreis der Beobachtungsröhre gelegt.

1) Das lag vielleicht an der Hindurchdiffusion der Innenflüssigkeit durch die Membran; deshalb wurde später innen dieselbe Elektrolytlösung wie aussen benutzt.

Tabelle XVII.

Maschine I. Fischblase. Kugel mit kleinem Loch. Innenfüllung CaCl_2 .
Mischung: Serum 2 ccm, MgCl_2 (10%) 1 ccm, HCl (2 n) 0,5 ccm.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
64,7	0,044	5,47
21,6	0,025	5,38
19,8	0,0225	5,08
29,6	0,027	4,97
28,7	0,029	5,40
33,2	0,033	5,73
36,3	0,031	5,13
38	0,032	5,20

Tabelle XVIII.

Serum 3 ccm, MgCl_2 1 ccm, CaCl_2 (13%) 0,5 ccm, HCl 7 Tropfen. Sonst wie Tabelle XVII.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
22,2	0,024	5,10
43,5	0,031	4,70
62,5	0,035	4,42
62,5	0,0335	4,25
57,2	0,029	3,84
48,7	0,028	4,02
36,6	0,026	4,30
29,8	0,0245	4,48
26,0	0,022	4,32
20,6	0,020	4,41
16,6	0,017	4,18
13,1	0,013 ca.	3,6
64,5	0,032	3,99
64,5	0,032	3,99
44,1	0,025	3,78
25,0	0,021	4,20
15,8	0,013—0,014	3,40
66,5	0,028	3,44
66,5	0,029	3,56

Diese Versuchsreihe ist ebenso wie die drei folgenden vollständig reproduziert, um zu zeigen, wie die Konstante meist am Anfang erst sinkt, ehe sie einen konstanten Wert annimmt, um dann öfters am Schluss wiederum zu sinken. Speziell das erste wurde sehr häufig beobachtet.

Tabelle XIX.

Mischung 3 ccm Serum, 1,0 MgCl_2 , 0,7 CaCl_2 , 0,3 HCl. Innen: physiol. NaCl-Lösung mit prozentual den gleichen Zusätzen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-8}$
24,1	0,025	5,10
47,6	0,0305	4,42
64,5	0,032	3,98
39	0,023	3,68
14,3	0,012—0,013	3,31
17,8	0,0145	3,42
67,0	0,028	3,42
52,6	0,025	3,44
40,8	0,022	3,44
25,3	0,016	3,18

Tabelle XX.

Mischung 4 ccm Serum, 1,0 MgCl_2 , 0,7 CaCl_2 , 0,25 HCl. Innen: 0,9% NaCl mit denselben Zusätzen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-8}$
46,5	0,034	5,00
64,5	0,039	4,85
17,8	0,022	5,21
30,2	0,028	5,10
21,3	0,023	4,98
32,3	0,025	4,40
29,3	0,025	4,61
52,3	0,038	5,23
66,2	0,041	5,03

Tabelle XXI.

3,5 Serum, 1,0 MgCl_2 , 1,0 CaCl_2 , 6 Tropfen HCl; sonst wie bisher.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-8}$
19,8	0,017	3,82
52,7	0,027	3,72
47,2	0,025	3,64
34,0	0,022	3,78
25,0	0,019	3,80
19,4	0,016+	3,7
67,2	0,030	3,66

Tabelle XXII.

Maschine II. Goldschlägerhaut. Kugel mit weitem Loch (ca. 1,5 mm Durchmesser). Serum 3,5 ccm, MgCl_2 1,0 ccm, CaCl_2 0,5 ccm, HCl 5 Tropfen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-8}$
376	0,051	2,63
702	0,079	2,98
915	0,085	2,81
135	0,031	2,67
120	0,029	2,64
312	0,048	2,72
170	0,039	2,99

Tabelle XXIII.

Maschine II. Fischblase mit Äther extrahiert. Kugel mit weitem Loch (1,5 mm). Serum 3,5 ccm, MgCl_2 0,7, CaCl_2 1,0, HCl 5 Tropfen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
904	0,105	3,50
465	0,088	4,08
290	0,067	3,93
170	0,044	3,38
625	0,092	3,68
868	0,095	3,23
435	0,088	4,22
303	0,066	3,80
177	0,043	3,31
242	0,051	3,28

Tabelle XXIV.

Maschine II. Fischblase. Kugel mit kleinem Loch. Serum 3,8 ccm, CaCl 0,7, MgCl_2 1,0, HCl 8 Tropfen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
173	0,0275	2,10
145	0,025	2,08
132	0,0245	2,13
119	0,023	2,15
102	0,021	2,08
870	0,059	2,00
870	0,053—0,054	1,81
885	0,0535	1,80
605	0,042	1,71
540	0,039	1,68
410	0,037	1,83
378	0,0345	1,77
725	0,051	1,89
935	0,052	1,70
250	0,031	1,96
202	0,029	2,02
312	0,034	1,92
129	0,021	1,85

Tabelle XXV.

Maschine II. Goldschlägerhaut. Kugel mit kleinem Loch. Serum 3,5 ccm MgCl_2 0,7, CaCl_2 0,9, HCl 5 Tropfen.

n pro Sekunde	i in Ampere	$k \cdot 10^{-3}$
930	0,055	1,80
636	0,044	1,74
340	0,031	1,68
95	0,0175	1,80
91	0,0165	1,73
168	0,024	1,85
174	0,024	1,82
182	0,021	1,56
143	0,022	1,84
216	0,029	1,78
455	0,042	1,97
915	0,054	1,78

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ist die Konstante ziemlich gut. Die Abweichungen erklären sich unschwer aus der Ungenauigkeit der Beobachtung. Auch bei dieser Untersuchung wurde so verfahren, dass einer von uns die Beobachtung der Membran übernahm, während der andere den Strom regulierte.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wird die physikalische Grundlage der Nernst'schen Theorie der elektrischen Nervenreizung einer experimentellen Prüfung unterzogen. In einer kurzen theoretischen Erörterung wird gezeigt, dass das „Quadratwurzelgesetz“ nur für die Konzentration der Salze in unendlicher Nähe einer Membran oder einer Elektrode streng gültig sein kann, während unter Annahme wachsender „Schichtdicken“ der reizerzeugenden Salzmenge die Gültigkeit bei ganz langsamen und ganz schnellen Wechseln immer ungenauer werden muss. — Es wird dann die Theorie an der Veränderung des Oxydationspotentials von Pt- und Goldelektroden in Chromi-Chromatlösung geprüft und gezeigt, dass zur Konstanthaltung des mittleren Potentials einer in eine solche Lösung tauchenden, durch einen Wechselstrom polarisierten Elektrode die Stromstärke proportional der Wurzel der Wechselzahlen ansteigen muss. Damit ist der prinzipiellste Fall der Nernst'schen Theorie realisiert. — Es wird ferner durch die Ausfällung von Eiweiss an einer Cu-Elektrode nachgewiesen, dass die Konzentrationsvermehrung des Elektrolyten an umkehrbaren Elektroden (CuSO_4 an Cu) durch Wechselstrom in dem Bereich der geprüften Wechselzahlen (10 bis 960 pro Sek.) der Beziehung des Quadratwurzelgesetzes genügt. Schliesslich wird das gleiche durch die Ausfällung von Eiweiss an tierischen Membranen mittels im Tierkörper vorhandener Salze nachgewiesen und damit die besondere für den Organismus bedeutungsvolle Form des Gesetzes, der Salzanstauung an mehr oder weniger impermeablen Membranen durch Wechselströme, experimentell verifiziert. Zugleich wird durch die Versuche die mögliche Wirksamkeit der Elektrolyte im Tierkörper bei elektrischer Nervenreizung dargetan.