

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 1 · Seite 1-44 · 7. Januar 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Elektrochemie

Bericht über Arbeiten des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie, Göttingen\*)

Von Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Im Laufe des vergangenen Jahres sind auf dem Gebiete der Elektrochemie durch Arbeiten im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie eine Reihe von Fortschritten erzielt worden, über die es mir lohnend scheint, einmal zusammenfassend zu berichten.

### Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziation

Wir wollen mit unseren Vorstellungen von der elektrolytischen Dissoziation von Salzen, Säuren und Basen in wässrigen Lösungen beginnen. Bekanntlich zerfallen eine große Anzahl von Verbindungen, insbesondere die 1-1wertigen Salze und manche Säuren und Basen bei der üblichen Konzentration (ca. 0,1 n) praktisch vollständig in ihre Ionen. Das sind die sog. „starken Elektrolyte“. Andererseits gibt es eine große Klasse von Verbindungen, zu denen z. B. die meisten organischen Säuren und Basen gehören, die nur teilweise dissoziert sind. Es bildet sich dort ein Dissoziationsgleichgewicht:



aus, welches für genügend verdünnte Lösungen durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz geregelt wird. Es lautet:

$$\frac{c_{\text{Anion}} \cdot c_{\text{Kation}}}{c_{\text{undiss.}}} = K$$

wobei  $c$  die Konzentration und  $K$  eine (von den Konzentrationen unabhängige) Konstante, die sog. Dissoziationskonstante ist. Dieses Gleichgewicht stellt sich offenbar so schnell ein, daß es bis vor kurzem nicht möglich war, die Geschwindigkeit zu messen. Erst vor wenigen Jahren ist es in unserem Institut Th. Förster und A. Weller<sup>1)</sup> durch Untersuchungen der Emissions- und Absorptionspektren von fluoreszierenden Säuren (Naphthalen) bei verschiedenen Aciditäten gelungen, die kurze Lebensdauer der angeregten Moleküle mit der Dauer für die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts zu vergleichen und damit diese Einstellungsgeschwindigkeit zu messen. Es hatte sich für diese speziellen Verbindungen ergeben, daß der Zusammentritt der Ionen zur neutralen Molek\ell praktisch bei jedem Zusammenstoß stattfindet, daß also die Diffusion der Ionen die Geschwindigkeit der Assoziation bestimmt. Rechnet man die Geschwindigkeit für eine Ionenkonzentration von 1 Mol/l um, so bedeutet dies, daß die Assoziation etwa innerhalb  $2 \cdot 10^{-11}$  sec zu stande kommt.

Mit ganz anderen Methoden hat nun M. Eigen<sup>2)</sup> das gleiche Problem in Angriff genommen. Im III. Physikalischen Institut der Universität Göttingen war die Absorption des Schalles im Frequenzbereich von  $10^4$  bis  $10^8$  Hz an Elektrolytlösungen von K. Tamm und G. Kurtze gemessen worden. M. Eigen erkannte die Möglichkeit, diese Messungen zur Bestimmung der Einstellungsgeschwindigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes von schwachen Elektrolyten heranzuziehen. Von W. Nernst und A. Einstein<sup>3)</sup> war schon vor vielen Jahren darauf hingewiesen worden, daß man im Prinzip durch Messungen der Schalldispersion in dissoziierenden Gasen die Möglichkeit hätte, die hohen Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung zu bestimmen. Mit Hilfe des Schalles kann man ein Gas sehr schnell komprimieren und dilatieren. Diese Änderungen verschieben die Gleichgewichtslage der Dissoziation. Wechseln nun Kompression und Dilatation so schnell ab, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung den Dichteänderungen nicht mehr folgen kann, so beginnt die Schallgeschwindigkeit anomale Dispersion zu zeigen.

Diese Überlegung kann man auch auf die Dissoziation schwacher Elektrolyte übertragen. Auch deren Gleichgewicht hängt vom Druck ab, da sich bei der Dissoziation im allgemeinen das partielle Molvolumen der gelösten Stoffe ändert. Man definiert zweckmäßig als „Einstellzeit“  $\tau$  eines Dissoziationsgleichgewichtes die Größe

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{diss.}} + k_{\text{ass}} (C^+ + C^-)} \quad (1)$$

wobei  $k_{\text{diss.}}$  und  $k_{\text{ass}}$  die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und Assoziation sind und  $C^+$  bzw.  $C^-$  die Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen<sup>4)</sup>. Man sieht, daß die Einstellzeit mit abnehmender Konzentration wächst. Für den molekularen Schallextinktionskoeffizienten  $Q$  des Elektrolyten gilt

$$Q \cdot \lambda = A \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

wobei von M. Eigen die Konstante  $A$  aus der Kompressibilität und den partiellen Molvolumina berechnet wurde, und  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\lambda$  die Länge der Schallwelle sind.

\*) Herrn Dr. Telschow zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42, 531 [1950]; A. Weller, ebenda 56, 663 [1952].

<sup>2)</sup> M. Eigen, G. Kurtze u. K. Tamm, ebenda 57, 103 [1953].

<sup>3)</sup> A. Einstein, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin., math.-naturwiss. Kl. 1920, 380, Dissertation F. Keutel, Berlin 1910.

<sup>4)</sup> M. Eigen, Z. physik. Chem., N. F. 1, 176 [1954].

Das Maximum der Schallabsorption tritt für eine Kreisfrequenz  $\omega = \tau$  ein. Man kann im Prinzip die Einstellzeit  $\tau$  aus jeder Messung des molekularen Extinktionskoeffizienten für beliebiges  $\omega$  innerhalb des Anwendbarkeitsbereiches der Gl. (2) ermitteln, und die Abhängigkeit der Einstellzeit von der Konzentration ergibt dann nach Gl. (1) die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diss}}$  und  $k_{\text{ass}}$ .

Bild 1 zeigt die experimentellen Ergebnisse von *H. Tamm* und *G. Kurtze* für die Schallabsorption von Ammoniak-Lösungen. Aus diesen Messungen entnimmt *M. Eigen*, daß der Mechanismus der Ammoniak-Dissoziation durch direkte Protonenübergabe des Ammoniumions an das Hydroxylion nach dem Schema



verläuft und bei jedem Stoß erfolgreich ist.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind dabei:

$$k_{\text{ass}} \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ 1/Mol sec},$$

$$k_{\text{diss}} \sim 4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1},$$

d. h., auf eine (nicht erreichbare) Ionenkonzentration von 1 Mol/l umgerechnet, würde die Assoziation  $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$  erfordern, während die Lebensdauer der undissoziierten  $\text{NH}_3$ -Moleköl nur  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$  beträgt.

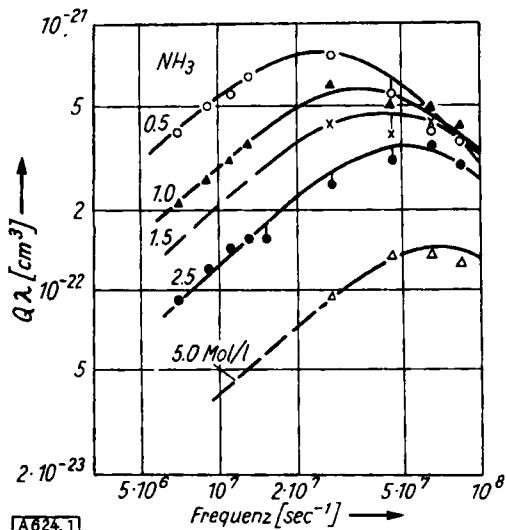


Bild 1

Abhängigkeit des molekularen Schallextinktionskoeffizienten  $Q$  von der Schallfrequenz für wäßrige Ammoniak-Lösungen verschiedener Konzentration. (Ordinate: Produkt aus  $Q$  und Wellenlänge des Schalles in cm. Definition für  $Q$  aus  $E = E_0 e^{-Qx_n}$ , wobei  $E$  und  $E_0$  einfallende und austretende Schallintensität,  $x$  Schichtdicke und  $n$  die Ammoniak-Konzentration in Molekölzahl/cm<sup>3</sup> bedeutet)

In jüngster Zeit hat *M. Eigen* diese Ergebnisse auf einem ganz unabhängigen Wege bestätigt<sup>5)</sup>. Statt durch Kompression und Dilatation das Gleichgewicht zu verschieben, erhöht er die Dissoziation durch Einwirkung eines starken elektrischen Feldes. Von *M. Wien* ist bereits gezeigt worden, daß der Gleichgewichtsdissoziationsgrad eines schwachen Elektrolyts im Felde anwächst, bei der Essigsäure etwa um 10% in einem Feld von 100000 Volt/cm. *M. Eigen*<sup>6)</sup> verwandte diese Methode zur Messung der Einstellzeit des Gleichgewichts. In Versuchen mit *J. Schoen* erzeugte er Spannungsstöße von der Dauer von etwa  $10^{-7} \text{ sec}$  und einer Feldstärke von 100000 Volt/cm, die mit Hilfe eines Spezialoszillographen registriert wur-

<sup>5)</sup> *M. Eigen* u. *J. Schoen*, Z. physik. Chem., N. F. (im Druck).

<sup>6)</sup> *M. Eigen*, Discuss. Faraday Soc. 1954, im Druck.

den. In einer Brücke wird dabei die Änderung des Elektrolytwiderstandes gemessen. Der zeitliche Verlauf ergab z. B. für die Ammoniak-Dissoziation Einstellzeiten, die mit der Schallabsorptionsmethode sehr gut übereinstimmten. Bild 2 zeigt die Schaltskizze der Stoßspannungsanlage. Zur Zeit sind mannigfache Versuche mit dieser und anderen abgewandelten Methoden im Gange, die weitere interessante Ergebnisse versprechen.

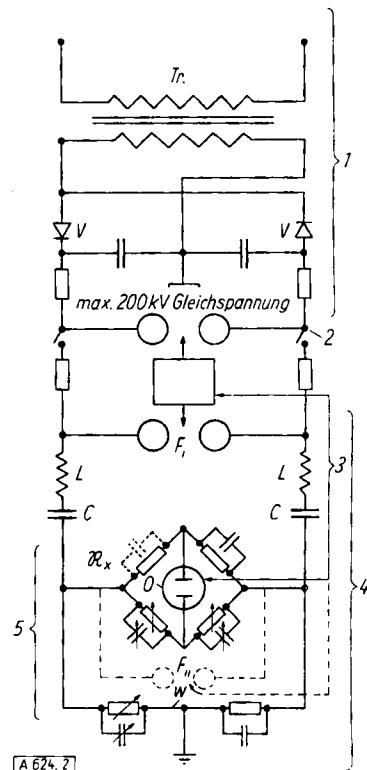


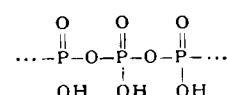
Bild 2

Schematische Schaltskizze der Stoßspannungsanlage zur Untersuchung schnellverlaufender Ionenreaktionen in Lösungen

- 1.) Hochspannungsaggregat zur Erzeugung einer Gleichspannung von max. 200 kV:  $\text{Tr}$  = Transistor,  $V$  = Ventilgleichrichter (Spannungsverdopplungsschaltung nach Greinacher).
- 2.) Funkstrecke zur Spannungsmessung und Auslösung der Impulse.
- 3.) Steuergerät zur Synchronisation der Entladung im Stoßkreis (4) und der Zeitablenkung des Oszilloskopographen.
- 4.) Stoßkreis zur Erzeugung der Hochspannungsimpulse (stark gedämpfte Sinusschwingungen):  $F_1$  = Schaltfunkstrecke,  $L$  = Induktivität,  $C$  = Kapazität; der Dämpfungswiderstand wird durch die Widerstandsbrücke (5) mit Wagnerscher Hilfszweig  $W$  dargestellt. Mit Hilfe der (gesteuerten) Funkstrecke  $F_{11}$  können bei aperiodischem Stoßkreis auch Rechteckimpulse variabler Dauer erzeugt werden.
- 5.) Widerstandsmeßbrücke:  $\mathfrak{R}_x$  = zu messender Widerstand,  $O$  = Stoßspannungsoszillograph,  $W$  = Wagnerscher Hilfszweig. Die Brücke wird zunächst bei kleinen Spannungen abgeglichen; eine Veränderung des Widerstandes  $\mathfrak{R}_x$  bei Hochspannungsimpulsen (als Funktion der Impulsdauer) kann als Brückenausschlag direkt gemessen werden.

#### Leitfähigkeitsanisotropie in strömenden Elektrolyten

Ich möchte nunmehr zu einigen neuen Befunden über die Leitfähigkeit von Elektrolyten kommen, auf die wir fast zufällig gestoßen sind. Wir interessierten uns für das elektrochemische Verhalten von Polyphosphaten, die nach *E. Thilo* hochpolymere unverzweigte Ketten nach dem Schema



bilden. *K. Heckmann*<sup>7)</sup> war in unserem Labor auf die merkwürdige Tatsache gestoßen, daß beim Rühren von

<sup>7)</sup> *K. Heckmann*, Naturwiss. 40, 478 (1953).

Seifenlösungen unter Umständen Schwankungen in deren elektrischer Leitfähigkeit entstehen, und er äußerte die Vermutung, daß die Strömung eine Ausrichtung der faden- oder blättchenförmigen Mizellen bewirken könnte, welche diese Unregelmäßigkeiten hervorrief.

Durch einen einfachen Versuch konnte *U. Schindewolf*<sup>8)</sup> dies für die fadenförmigen Polyphosphate beweisen. Durch ein vertikal gestelltes Glasrohr, in welchem man axial und quer die elektrische Leitfähigkeit messen konnte, ließ er aus einem Vorratsgefäß ein Polyphosphat mit hohem Molekulargewicht ( $10^5$  bis  $10^6$ ) strömen, Bild 3. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit in Richtung der Strömung größer, quer zur Strömung dagegen kleiner war als in ruhendem Zustand. Bei einem Rohrdurchmesser von 1 cm und einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm<sup>3</sup>/sec beträgt die Leitfähigkeitserhöhung bis zu 35%, die Erniedrigung bis zu 15%. Die einfachste Deutung ist die, daß fadenförmige Moleküle bei Bewegung in der Längsrichtung einen kleineren Widerstand finden als in der Querrichtung. Es zeigte sich, daß die Lösung verhältnismäßig verdünnt sein

muß, da dann die Polyphosphationen ihre Gegenionen verlieren und sich strecken. Der Effekt ist am leichtesten etwa bei  $10^{-4}$  normalen Lösungen messbar. Bei  $10^{-2}$  normalen ist er nicht mehr nachweisbar.

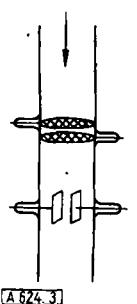


Bild 3

Anordnung der Elektrodenpaare zum Nachweis der Anisotropie der Leitfähigkeit. Glasrohr, Durchmesser 1 cm. Oben: Netzelektrode aus Platin zur Messung in Strömungsrichtung, unten: Elektroden aus Platinblech zur Messung senkrecht zur Strömungsrichtung

A 524.3

Der Effekt wird durch Fremdelektrolytzusatz aus dem gleichen Grunde herabgesetzt. Das Molekulargewicht muß größer als hunderttausend sein, wenn man einen großen Effekt erhalten will. Durch Messungen von Doppelbrechung und Viscosität weiß man seit langem, daß sich fadenförmige Moleküle in einem Strömungsgefälle ausrichten. Daß sich eine Anisotropie der elektrolytischen Leitfähigkeit so leicht nachweisen läßt, war aber doch wohl unerwartet. Unabhängig von uns wurde in Stockholm von *B. Jacobson*<sup>9)</sup> der gleiche Effekt bei Nucleinsäuren gefunden und nur infolge Verzögerung der Drucklegung etwas später publiziert.

Der Versuch im strömenden Rohr erzeugt allerdings kein räumlich konstantes Strömungsgefälle. Für quantitative Messungen ist die Verwendung einer Couette-Apparatur erforderlich, bei welcher sich die Flüssigkeit zwischen zwei koaxialen Zylindern befindet, von denen der eine ruht, der andere schnell rotiert. Solche Versuche werden zur Zeit von *K. Heckmann* mit Seifenlösungen durchgeführt, dessen obengenannte Vermutung sich inzwischen auch für seine Lösungen bestätigt hat. Man wird dabei hoffentlich etwas über die Form der Mizellen (Fäden oder Blättchen) erfahren.

#### Eine Deutung der anomalen Osmose

Jede inhomogene Verteilung von Elektrolyten in einem Lösungsmittel führt nach *W. Nernst* zum Auftreten von Potentialdifferenzen, die man als Diffusionspotentiale bezeichnet. In der theoretischen Behandlung dieser Diffusionspotentiale ist, wie mir scheint, *R. Schlögl* im letzten Jahr ein wesentlicher Fortschritt gelungen<sup>10)</sup>. Er hat zunächst eine strenge und durchsichtige Berechnungsme-

thode für die Diffusionspotentiale in beliebig zusammengesetzten Elektrolytlösungen idealer Verdünnung im stationären, konvektionsfreien Fall angegeben. Dieses Problem war seinerzeit von *M. Planck* wegen seiner mathematischen Komplikation zurückgestellt worden und konnte, obwohl *H. Pleijel*<sup>11)</sup> in einer wenig bekannten Arbeit später die Lösung in etwas verwickelter Ableitung angegeben hatte, noch nicht als befriedigend behandelt angesehen werden. Es ist heute von aktuellem Interesse, weil es, wie von *T. Teorell* erkannt wurde, prinzipiell mit der Frage nach dem Ionentransport durch geladene Membranen zusammenhängt und mit der Frage nach den Potentialdifferenzen, die auftreten, wenn verschiedene zusammengesetzte Lösungen durch solche Membranen getrennt sind.

*R. Schlögl* hat diesen Membranen sein besonderes Interesse zugewandt und die Integration der *Nernst-Planck*-schen nichtlinearen Differentialgleichungssysteme auf den Fall der Diffusion durch geladene Membranen und im stromdurchflossenen Zustand ausgedehnt. Die Idealisierungen, die er dabei vornimmt, sind allerdings beträchtlich, die Membran wird einfach als Träger elektrischer Ladungen angesehen, ohne weiter ihre chemische Beschaffenheit zu berücksichtigen. Außerdem wird eine ideale Verdünnung der Ionen angenommen. Trotzdem werden bereits viele charakteristische Züge des Membranverhaltens auf diese Weise verständlich gemacht, und man kann sagen, daß nun wenigstens die Verhältnisse unter den einfachsten Bedingungen geklärt sind.

Bei dieser Beschäftigung mit dem Verhalten von Ionen-austauschmembranen ist es *R. Schlögl*<sup>12)</sup> auch gelungen, eine Deutung für den Mechanismus der sogenannten anomalen Osmose zu finden, die bisher nicht richtig verstanden war. Trennt eine Membran zwei verschiedene konzentrierte Lösungen, und ist die Membran nur für das Lösungsmittel, nicht aber für den gelösten Stoff durchlässig, so tritt das Lösungsmittel von der verdünnten Lösung in die konzentrierte über. Das ist die normale Osmose. Trennt aber eine geladene Membran zwei verschiedenen konzentrierten Elektrolytlösungen, und ist sie auch für den Elektrolyt etwas durchlässig, so tritt die Elektrolytlösung in manchen Fällen von der verdünnten zur konzentrierten, in anderen aber auch von der konzentrierten zur verdünnten über, und man beobachtet vorübergehend hydrostatische Drucke zwischen den Lösungen, welche die aus den osmotischen Drucken berechneten weit übertreffen oder auch in der verkehrten Richtung (negative Osmose) liegen können. Das ist die sogenannte anomale Osmose. Man hat sie stets mit der Ladung der in den Poren befindlichen Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht und angenommen, daß diese durch Potentialdifferenzen in der Membran elektroosmotisch in Bewegung gesetzt wird. Man geriet dabei aber in widersprüchsvolle Vorstellungen über die elektroosmotischen Ströme, die mit der Bewegung einer geladenen Flüssigkeit verknüpft sind.

*R. Schlögl* bemerkte nun, daß innerhalb einer geladenen Membran berechenbare Druckdifferenzen auftreten, und daß diese Druckdifferenzen zusammen mit den elektrischen Potentialdifferenzen, welche man aus den *Nernst-Planckschen* Bewegungsgleichungen für Ionen in bewegten Medien berechnet, die Lösung durch die Membran treiben. Dabei kommt es nicht zur Ausbildung von elektroosmotischen Strömen, da sich die Potentialdifferenzen gerade so aufbauen, daß die Ladung bei der Strömung der Flüssigkeit zurückgehalten wird. Diese Strömung übertrifft bei nicht streng semipermeablen Membranen dem Betrage

<sup>8)</sup> *U. Schindewolf*, ebenda 40, 435 [1953]; *Z. physik. Chem.*, N. F. 7, 129 [1954].

<sup>9)</sup> *B. Jacobson*, *Rev. sci. Instruments* 24, 949 [1953].

<sup>10)</sup> *R. Schlögl*, *Z. physik. Chem.*, N. F. 7, 305 [1954].

<sup>11)</sup> *H. Pleijel*, *Z. physik. Chem.* 72, 1 [1910].

<sup>12)</sup> *R. Schlögl*, *Z. physik. Chem.*, N. F. Bd. 3 (im Druck).

nach meist die normale Osmose des Lösungsmittels durch die Membran und überlagert sie. Bild 4 erläutert einige von R. Schlägl erhaltenen Ergebnisse.

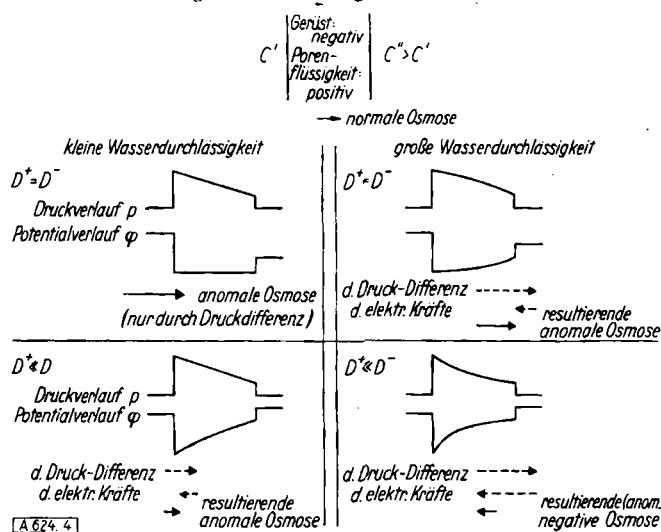


Bild 4

Die anomale Osmose als Resultante von treibenden Druckkräften und elektrischen Kräften bei Verwendung von Kationenaustauscher-Membranen.  $C'$  und  $C''$  die Elektrolytkonzentrationen in den Lösungen auf beiden Seiten der Membran.  $D^+$  und  $D^-$  die Diffusionskoeffizienten der zum Elektrolyt gehörigen beweglichen Kationen und Anionen in der Austauschmembran

#### Anwendung von Ionenaustauscher-Membranen

Membranpotentialmessungen an Austauschermembranen hat U. Schindewolf dazu benutzt, um über den Dissoziationsgrad von Kalium- und Natriumpolyphosphat-Lösungen Aufschlüsse zu bekommen. Mit Hilfe von solchen Membranpotentialen kann man nämlich — unter gewissen Voraussetzungen — die Konzentration bzw. Aktivität von Alkali-Ionen in Lösungen bestimmen. Es zeigte sich, daß die Polyphosphat-Lösungen als echte Polyelektrolyte nur wenig „dissoziiert“ sind, und daß dabei zwischen Kalium- und Natrium-Salzen kein prinzipieller Unterschied besteht. Dieses Ergebnis war wichtig im Zusammenhang mit theoretischen Versuchen, das unterschiedliche physiologische Verhalten von Kalium und Natrium in der lebenden Zelle auf ein angeblich prinzipiell verschiedenes Verhalten der betreffenden Polyphosphate zurückzuführen. Weiterhin hat G. Richter kürzlich die Theorie der Membranpotentiale dazu benutzt, um in Eiweißmembranen bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration die Anzahl der ionisierten Gruppen zu bestimmen und damit nach einer neuen Methode den sog. „isoelektrischen“ Punkt zu ermitteln, in welchem die Gesamtladung verschwinden soll.

#### Erstmalige Bestimmung von Potentialsprüngen an der Kontaktstelle aneinander grenzender Elektrolytphasen

Wir hätten eigentlich bei der Besprechung der „Membranpotentiale“ ganz allgemein auf die Frage nach den Potentialsprüngen an Phasengrenzen eingehen müssen, und wollen das jetzt nachholen. W. Nernst hat bekanntlich hier quantitative Vorstellungen entwickelt. Stehen zwei elektrische, leitende Phasen miteinander in leitendem Kontakt, so bildet sich nach Nernst eine Potentialdifferenz an der Phasengrenze aus. Sie beruht darauf, daß die Ionen, welche durch die Phasengrenze treten, auf Grund ihrer chemischen Natur ohne Rücksicht auf ihre Ladung im allgemeinen eine verschiedene Löslichkeit in den beiden verschiedenen Phasen besitzen. Im Gleichgewicht werden nun die elektrischen Kräfte an der Phasengrenze diesen chemischen Lösungskräften das Gleichgewicht halten müssen,

sen, und es resultiert daraus für den Potentialsprung  $E_{12}$  zwischen den Phasen 1 und 2 die Beziehung

$$E_{12} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wobei  $l$  der Nernstsche Verteilungskoeffizient und  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentration der Ionen ist.

Gegen diese Gleichung ist oft Widerspruch erhoben worden, da es prinzipiell weder Mittel gäbe, einen Verteilungskoeffizient von einzelnen Ionensorten noch eine Potentialdifferenz zwischen dem Innern zweier Phasen zu messen. Was man experimentell bestimmen könne, seien allein Verteilungskoeffizienten von neutralen Elektrolyten und electromotorische Kräfte von galvanischen Ketten. Diese aber enthielten stets mehrere Phasengrenzen, und eine Aufteilung in Einzelpotentialsprünge sei immer willkürlich. Läßt man nur thermodynamische Betrachtungen zu, so ist das richtig.

Es gibt aber andere Überlegungen, die weiter führen. Man kann z.B. nach W. A. Pleskow ganz grob annehmen, daß die Solvationsenergien der verhältnismäßig großen und unpolarisierbaren Rubidium- oder Caesium-Ionen in allen Lösungsmitteln gleich wären. Das führt zunächst bei empirischer Kenntnis der Verteilungskoeffizienten der Salze dieser Metalle zur Kenntnis der Verteilungskoeffizienten der Anionen dieser Verbindungen und dann zu allen beliebigen Ionen-Verteilungskoeffizienten von Kationen und Anionen, deren Salz-Verteilungskoeffizient ermittelt ist. Die Annahme, daß das Wasserstoff-Ion in verschiedenen Lösungsmitteln gleiche Solvationsenergien besäße, wäre vom chemischen Standpunkt aus offenbar unsinnig. Man wird erwarten, daß dieses etwa in Ameisensäure wesentlich schwächer als in Wasser und in Wasser wesentlich schwächer als in flüssigem Ammoniak „solvatisiert“ wird. Dieses Ergebnis erhält man tatsächlich nach der Pleskowschen Annahme.

H. Strehlow<sup>13)</sup> hatte sich in den letzten Jahren mit diesem Problem beschäftigt und gezeigt, daß noch andere Methoden zum Ziel führen. Man kann über das Verhalten von Indikatoren oder Redoxsystemen in verschiedenen Lösungsmitteln gewisse naheliegende molekulare-theoretische Annahmen machen und wird dann zu entsprechenden Aussagen geführt. H. Strehlow hatte nun experimentell gezeigt, daß bei einer Verfeinerung der Pleskowschen Hypothese über das Verhalten der großen Alkalionen alle diese Annahmen innerhalb der Meßgenauigkeit zu den gleichen Ionen-Verteilungskoeffizienten führen. Wenn, wie es ja gelegentlich in den Naturwissenschaften vorkommt, der physikalische Sinn einer Größe bezweifelt wird und man der Meinung ist, daß dies zu Unrecht geschieht, so muß man zeigen, daß man die Größe auf voneinander unabhängigen Wegen experimentell ermitteln kann. Das ist hier geschehen. Allerdings hatte H. Strehlow seine Ergebnisse nicht in Form von Ionen-Verteilungskoeffizienten wiedergegeben und nicht in Form von Phasengrenzpotentialen, weil er bisher nur miteinander mischbare Flüssigkeiten verglichen hatte. Er hatte seine Ergebnisse vielmehr dazu benutzt, die

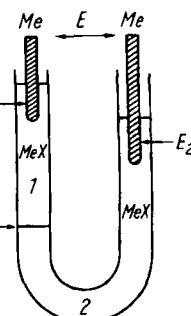


Bild 5. Versuchsanordnung zur Messung des Phasengrenzpotentials und der Spannungsreihe in verschiedenen Medien

<sup>13)</sup> H. Strehlow, Z. Elektrochem. 56, 827 [1952].

gleiche Metalle Me tauchen in zwei verschiedene nicht-mischbare Medien, die das Salz MeX gelöst enthalten. Aus der elektromotorischen Kraft E der Kette berechnet sich das Phasengrenzpotential zu:  $E_{12} = E - E_1 - E_2$ . Aus der Versuchsanordnung sieht man sofort, daß es sich dabei um dasselbe Problem handelt, denn Anschluß der Spannungsreihen bedeutet in Bild 5 Kenntnis der Potentialdifferenz der Elektroden in 1 und 2 bei Kenntnis der Elektrolytkonzentrationen. Mißt man nun die EMK der Zelle, so errechnet man daraus leicht den Potentialsprung  $E_{12}$ .

Im vergangenen Jahr haben nun *M. Kahlweit* und *H. Strehlow*<sup>14)</sup> sowohl mit der Rubidium- als auch mit der Indikator-Methode die Spannungsreihe des Chinolins an die des Wassers angeschlossen. Hier handelt es sich um zwei nicht beliebig mischbare Lösungsmittel, und es ist auf diese Weise zum ersten Male für eine Phasengrenze, nämlich die zwischen Chinolin und Wasser, gelungen, ein Phasengrenzpotential wirklich zu ermitteln, Bild 6. Durch Verwendung von Elektrolyten mit organischem, oleophilem

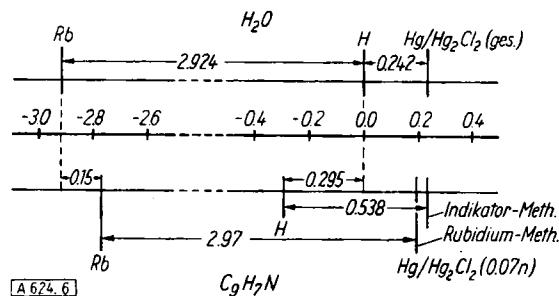


Bild 6

Vergleich der Spannungsreihen von Wasser (mit Chinolin gesättigt) und Chinolin (mit Wasser gesättigt) nach der Rubidium-Methode und der Indikator-Methode. In den auf das Chinolin bezüglichen Zahlenwerten in den Doppelpfeilen: 0,15 V Strehlowsche Korrektur der Pleskowschen Rubidium-Methode; 2,97 V Messung der Rubidium-Elektrode in Chinolin gegen Kalomel-Elektrode

Kation war es möglich, das Chinolin gegenüber dem Wasser stark positiv, mit organischem Anion stark negativ zu machen. Die Potentialdifferenz konnte so durch Verwendung von Salzmischungen im Bereich von 200 mV kontinuierlich variiert werden. Insbesondere war es möglich, das Phasengrenzpotential zum Verschwinden zu bringen.

Eine Phasengrenze mit verschwindendem Phasengrenzpotential hat besonderes Interesse. Wenn eine Potentialdifferenz an einer Phasengrenze besteht, so beruht das nach der Auffassung von *W. Nernst* darauf, daß sich auf den beiden Seiten der Grenzfläche Ionen entgegengesetzten Vorzeichens angehäuft haben. Die angehäuften Ladungen des gleichen Vorzeichens auf derselben Seite der Grenzfläche üben abstoßende Kräfte aufeinander aus und sollten daher die Grenzflächenspannung erniedrigen. Verschwindet die Potentialdifferenz, so sollten auch die Ladungen verschwinden und die Oberflächenspannung ein Maximum haben. Die *Kahlweit-Strehlowschen* Messungen an der Chinolin/Wassergrenze bei variabler Salzkonzentration zeigen, daß das der Fall ist.

Besteht eine Potentialdifferenz an der Phasengrenze, so sollte andererseits ein Tröpfchen der einen Phase, das in der anderen suspendiert ist, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern. Verschwindet aber die Potentialdifferenz, so sollte das Teilchen im elektrophoretischen Versuch ruhen. Auch das wurde von *H. Strehlow* und *M. Kahlweit* sowohl für Chinolin-Tröpfchen im Wasser als auch für Wassertröpfchen in Chinolin nachgewiesen. Es ist aber zu betonen, daß diese Schlußweise über das Verhalten der

<sup>14)</sup> *M. Kahlweit u. H. Strehlow*, im Druck. *M. Kahlweit*, Dissertation 1954 (Göttingen).

Oberflächenspannung und das Wandern im elektrischen Feld nicht zwangsläufig ist. Sie setzt eine einfache Struktur der Grenzfläche voraus. Es könnten zum Beispiel unmittelbar an der Grenzfläche innerhalb der einzelnen Phasen noch Potentialgefälle vorliegen, etwa dadurch, daß die Dipolmoleküle orientiert sind. Dann wären die beobachteten Übereinstimmungen nicht zu erwarten. Offenbar stören hier solche Effekte nicht, bzw. sie kompensieren sich.

### Gibt es Nullelektronen?

Ganz anders als an den Grenzflächen Elektrolyt/Elektrolyt liegen die Verhältnisse an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt. Hier versagen zunächst die Methoden, mit denen wir das Phasengrenzpotential Elektrolyt/Elektrolyt bestimmt haben. Dagegen kann man natürlich ebenfalls Oberflächenspannungsuntersuchungen und elektrophoretische Wanderungsversuche machen. Diese führen aber, wenn man kritiklos die eben benutzte Schlußweise anwendet, zu völlig widersprechenden Ergebnissen und zu zwei sich gegenseitig ausschließenden Absolut-Normierungen aller Elektrodenpotentiale. So machten an Stelle der von *W. Nernst* bewußt konventionell gewählten Normalwasserstoffelektrode, sowohl die sogenannte *Lippmann-Elektrode* ( $\epsilon_H = -0,192$  V) als auch die *Billiter-Elektrode* ( $\epsilon_H = +0,475 \pm 0,005$  V) den Anspruch, die wahre Nullelektronen zu sein. Das Wort „Nullelektronen“ soll bedeuten, daß keine Potentialdifferenz zwischen dem Lösungsmitteln und dem Metallinnern besteht. Hier haben nun Arbeiten von *H. J. Oel* und *H. Strehlow*<sup>15)</sup> im letzten Jahr zu einer Klärung geführt. Unklarheit hatte hauptsächlich über das *Billiter*-Potential geherrscht, dem die experimentellen Untersuchungen in unserem Institut galten. Die *Lippmann*-Elektrode, z. B. eine zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierte Grenzfläche  $Hg-KNO_3$  in Wasser, war bereits experimentell und theoretisch so gut bekannt, daß man fast allgemein zugab, sie könne keine „Nullelektronen“ sein. Dagegen bedurfte die *Billiter*-Elektrode trotz wichtiger Vorarbeiten von *J. Billiter* selbst, von *K. Bennewitz* und von *W. A. Patrick* und *C. L. Littler* noch der Bearbeitung.

Mit Hilfe von elektrophoretischen Versuchen, Oberflächenspannungsmessungen und besonders von Elektrode-eintauchversuchen kamen *H. J. Oel* und *H. Strehlow* nun zu folgendem Schluß. Der Dualismus: *Lippmann*-Potential/*Billiter*-Potential entspricht dem bekannten Dualismus: ideal polarisierbare Elektrode/unpolarisierbare Elektrode. Eine ideal polarisierbare Elektrode verhält sich bekanntlich wie ein Kondensator, die ihm durch Ladung zugeführte Potentialdifferenz bleibt aufrechterhalten, auch nach Abschalten des Stromes. Die Elektrode wird z. B. angenähert realisiert durch ein Edelmetall, das in eine Alkalialösung taucht, wie etwa durch die ebengenannte Quecksilber-Elektrode in einer Kaliumnitrat-Lösung. Das *Lippmann*-Potential entspricht dem Maximum der Oberflächenspannung dieser Elektrode. Eine unpolarisierbare Elektrode läßt im Gegensatz zur polarisierbaren Elektrode Ionen (oder Elektronen) durch die Grenzfläche treten. Es stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein, welches das Potential der Elektrode festlegt. Sie wird z. B. angenähert durch ein Metall realisiert, das in eine nicht zu verdünnte Lösung seiner eigenen Ionen taucht, wie etwa Quecksilber in einer Quecksilbernitrat-Lösung. Man variiert das Potential durch Änderung der Ionenkonzentration. Das *Billiter*-Potential entspricht einem Maximum

<sup>15)</sup> *H. J. Oel u. H. Strehlow*, Z. physik. Chem., N. F. 1, 241 [1954]; und noch unveröffentlichte Beobachtungen, die ich freundlichen persönlichen Mitteilungen verdanke. Dissertation *H. J. Oel* 1954, Göttingen.

der Oberflächenspannung dieser Elektrode, wie von *H. J. Oel* und *H. Strehlow* gezeigt wurde. Der Unterschied zwischen beiden Potentialen beruht darauf, daß beim *Lippmann*-Potential innerhalb der Elektrolytlösung in der Nähe der Elektrodenoberfläche ein Potentialgefälle herrscht, das durch adsorbierte Dipole, besonders des Wassers, hervorgerufen wird. Beim *Billiter*-Potential dagegen bauen die Ionen, welche die Phasengrenze passieren, eine Doppelschicht auf der Elektrolytseite auf, welche die Dipolschicht kompensiert und so das Potentialgefälle in der Elektrolytlösung zum Verschwinden bringt. Deshalb stellt also auch die *Billiter*-Elektrode keine „Nullelektrode“ dar.

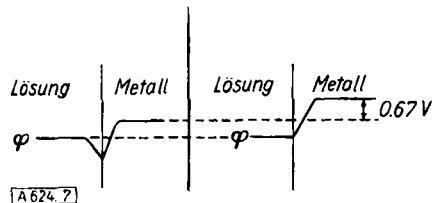


Bild 7

Zur Deutung des Unterschiedes zwischen *Lippmann*-Potential (polarisierte Hg-Elektrode in indifferentem Fremdelektrolyt,  $\epsilon_H = -0,192$  V) und *Billiter*-Potential (metallunabhängig,  $\epsilon_H = +0,475$  V). Links Potentialverlauf beim *Lippmann*-Potential, rechts Potentialverlauf beim *Billiter*-Potential

Im übrigen würde die Existenz einer „Nullelektrode“, d. h. einer Metall-Elektrolyt-Elektrode, an der das Phasengrenzpotential Null ist, noch keineswegs gestatten, aus der Messung der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Zelle, bei welcher als eine der beiden Elektroden eine „Nullelektrode“ verwandt wurde, Einzelpotentiale von anderen Metallelektroden zu berechnen. Dazu müßte man noch den Potentialsprung an der Phasengrenze Metall/Metall kennen, der in keinem Falle bekannt ist. (Es handelt sich hierbei natürlich nicht um das Kontaktpotential, sondern um den Potentialsprung zwischen den Metallinnern). Die Theorie der Metalle ist für eine Berechnung noch nicht genügend weit entwickelt. Der Befund von *H. J. Oel* und *G. Strehlow*, daß das *Billiter*-Potential unabhängig von der Natur des Metalles ist, zeigt aber, daß das Potentialgefälle in der Metaloberfläche, von welchem man nicht einmal die Richtung mit Sicherheit kennt, zwar verschieden sein kann, je nachdem, an welche Phase das Metall grenzt, daß aber der Unterschied gegenüber zwei verschiedenen angrenzenden Phasen nur von diesen Phasen abhängt und nicht von dem betreffenden Metall. Die Verhältnisse werden durch Bild 8 erläutert.

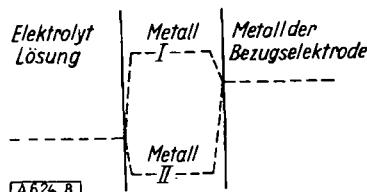


Bild 8

Unabhängigkeit des *Billiter*-Potentials vom Metall

#### Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes an einer Elektrode

In Wirklichkeit existieren ebensowenig unpolarisierbare wie ideal polarisierbare Elektroden. Die Abweichungen von den idealen Grenzfällen, also die Art und Weise der Polarisorbarkeit einer Elektrode gibt uns eine Auskunft über die Geschwindigkeit, mit der sich das elektrochemische Gleichgewicht an der Elektrode und in ihrer Umgebung einstellt. Die Kinetik der Elektrolytvorgänge war bis vor kurzem noch völlig ungeklärt. Erst jetzt beginnt

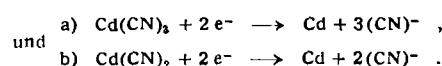
sich in verschiedenen Ländern das Interesse an diesen Vorgängen zu aktivieren. Im wesentlichen durch die systematischen Untersuchungen von *H. Gerischer* und *K. J. Vetter* haben wir in den vergangenen Jahren Methoden kennengelernt, solche Polarisationsmessungen für die Kenntnis der Elektrolytvorgänge auszuwerten. Ein wichtiger Begriff ist dabei die sog. Austauschstromdichte, d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich im elektrochemischen Gleichgewicht der Ionendurchtritt durch die Phasengrenze hin und her vollzieht. Über diese charakteristische Größe wußte man vor wenigen Jahren noch so gut wie nichts. Ist diese Austauschgeschwindigkeit klein gegenüber der Geschwindigkeit des Transportes zu der Phasengrenze hin und von ihr weg, so kann man den bei geringen Strömen beobachteten Polarisationswiderstand  $R_p = \frac{d\eta}{di}$  ( $\eta$  = Überspannung = Abweichung von dem Gleichgewichtspotential) für den Durchtrittswiderstand  $R_d$  ansehen. Die Austauschstromdichte  $j_o$  ergibt sich dann direkt nach der Gleichung von *J. A. V. Butler*:

$$j_o = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_d} .$$

Im allgemeinen muß man aber berücksichtigen, daß der Polarisationswiderstand aus einem Durchtrittswiderstand und einem Transportwiderstand zusammengesetzt ist. Die Austauschstromdichte ist dann nur zu berechnen, wenn der Transportwiderstand ebenfalls zu ermitteln ist. Hierfür sind von *B. V. Erschler*, *J. E. B. Randles*, *K. J. Vetter* und *H. Gerischer* quantitative Beziehungen abgeleitet worden. Aus der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer kann man nach *Vetter* einen Rückschluß auf die Teilchen ziehen, welche die durch die Phasengrenze transportierten Ladungsträger aufnehmen oder abgeben.

#### Mechanismus der Komplexsalzelektrolyse

Mit Hilfe von Wechselstrommessungen, welche vor Gleichstrommessungen bestimmte Vorteile haben, hat *H. Gerischer*<sup>16)</sup> im vergangenen Jahr die Vorgänge bei der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Metallen in Komplexsalz-Lösungen untersucht. Als Beispiel wollen wir die Abscheidung von Cadmium aus einer Lösung von Cadmiumcyanid herausgreifen. Es ist natürlich nicht das Cadmium-Ion, das entladen wird. Schon von *Haber* wurde darauf hingewiesen, daß die Metallionen in Komplexsalz-Lösungen in viel zu geringer Konzentration vorliegen, um eine Rolle spielen zu können. Es ist aber, wie *H. Gerischer* fand, auch nicht das  $\text{Cd}(\text{CN})_4^-$ -Ion, obwohl es den Hauptbestandteil des Cadmium-Salzes ausmacht. Es ist vielmehr je nach der Menge des anwesenden Cyanids das  $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ -Ion oder die  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -Molekel, so daß sich also an der Kathode die Reaktionen abspielen:



Wenn hinreichend Cyanid in der Lösung ist, findet Reaktion a) statt. Es muß sich also vor der Entladung die Reaktion



abspielen. Die Geschwindigkeit der Einstellung dieses Gleichgewichts ist so groß, daß sie mit den klassischen Methoden der Reaktionskinetik niemals untersucht werden könnte. Die Geschwindigkeit konnte von *H. Gerischer*<sup>17)</sup> aus Polarisationsmessungen ermittelt werden und zwar nach

<sup>16)</sup> *H. Gerischer*, Z. Elektrochem. 57, 604 [1953].

<sup>17)</sup> *H. Gerischer*, Z. physik. Chem., N. F. 2, 79 [1954].

einer Methode von *L. Gierst, A. Juliard und P. Delahay*, auf die ich hier nicht eingehen kann. Die Geschwindigkeitskonstante des  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ -Zerfalls ergab sich zu  $3,9 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ , die Geschwindigkeit der Rückbildung aus  $\text{Cd}(\text{CN})_3 + (\text{CN})^-$  kann aus der Gleichgewichtskonstanten dann zu  $1,5 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}$  berechnet werden. Diese kinetische Analyse der Cd-Abscheidung ist ein besonders eindrucksvolles Beispiel für den Fortschritt, der in der Kinetik der Elektrodenvorgänge im Laufe der allerletzten Jahre erzielt wurde. Ergänzend muß bemerkt werden, daß *K. Wiesner, J. Koněcký und R. Brdička* sowie *W. Hans* bei polarographischen Untersuchungen ebenfalls auf Möglichkeiten gestoßen sind, die Geschwindigkeit sehr schneller Reaktionen experimentell zu bestimmen.

### Polarisationstiration

Die Polarisationserscheinungen kann man nicht nur dazu benutzen, um Aufschlüsse über die Geschwindigkeit und den Mechanismus von Elektrodenvorgängen zu erhalten, sie sind auch für elektroanalytische Zwecke verwendbar. Die Spannungsänderung, die unter dem Einfluß eines bestimmten Stromes z. B. an einer Silber-Elektrode auftritt, hängt wesentlich von der Silber-Ionenkonzentration in der Lösung ab. Der eben erwähnte Polarisationswiderstand  $R_p$  steigt mit abnehmender Konzentration an und ändert sich daher etwa bei einer Titration einer Jodid-Lösung mit Silbernitrat im Äquivalenzpunkt sprunghaft. Auf dieser Tatsache beruht die im vergangenen Jahr von *U. F. Franck*<sup>20)</sup> entwickelte neue Methode der Polarisationstiration, die einen weiteren Anwendungsbereich verspricht. Charakteristisch für sie ist die Verwendung von Wechselstrom. Mit einer reversiblen Silber-Elektrode als Indikator kann man jetzt z. B. Jodid argentometrisch noch in  $10^{-5}$  normalen Lösungen titrieren, wo eine Fällung nicht mehr beobachtet werden kann.

### Stabilitätsuntersuchungen an Deckschichten auf Metallen

Zuletzt seien noch die neuesten Ergebnisse berichtet, die *U. F. Franck* bei der Untersuchung über die Passivitätserscheinungen erhalten hat — oder vielleicht sollte man besser sagen — über die Deckschichtenbildung an metallischen Oberflächen. Diese Untersuchungen wurden sehr gefördert durch Einführung eines neuen Instrumentes, des sog. „Potentiostaten“, eines besonders konstruierten rückgekoppelten Verstärkers<sup>21)</sup>. Zwar weiß man natürlich seit langem, daß es für viele elektrochemische Untersuchungen und Verfahren wichtig ist, das Elektrodenpotential konstant zu halten. Die Realisierung dieser Forderung ist aber nicht immer einfach. Für die Konstanthaltung des Potentials bei elektrochemischen Passivitätsuntersuchungen erwies sich eine solche Schaltung als unumgänglich.

Die Passivität ist am besten beim Eisen untersucht. Zunächst bestätigte *U. F. Franck*<sup>20)</sup> mit seiner Anordnung — was allerdings schon früher vermutet worden war —, daß es in sauren Lösungen ein ganz charakteristisches, nur von der Acidität der Lösung abhängiges Übergangspotential aktiv  $\rightleftharpoons$  passiv gibt. Die stationäre Stromspannungskurve hat beim Übergangspotential einen stufenförmigen Verlauf, Bild 9. Oberhalb und unterhalb des Übergangspotentials befinden sich Deckschichten auf der Eisen-Oberfläche: Unterhalb eine poröse, nur durch die Poren leitende Deckschicht, bei der das Eisen aktiv ist, oberhalb eine dichte elektronenleitende Deckschicht, die Passivitätsschicht. Beide Schichten lösen sich in saueren Lösungen auf; die

poröse Schicht schneller als die Passivitätsschicht. Um die poröse Schicht stationär durch Nachbildung aufrechtzuerhalten, muß die Stromdichte daher größer sein, als es für die Aufrechterhaltung der Passivitätsschicht erforderlich ist. So erklärt sich der stufenförmige Verlauf der Stromspannungskurve. Wir haben eine beim Übergangspotential steil abfallende Stromspannungskurve, also formal einen unendlich hohen negativen Widerstand, der Ursache für mannigfache Labilitätserscheinungen sein kann.

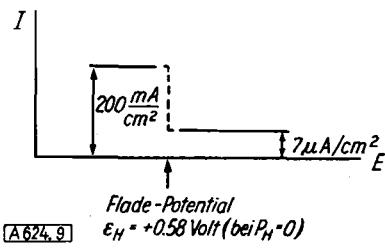


Bild 9

Schematischer Verlauf der Stromspannungskurve beim Übergangspotential aktiv  $\rightleftharpoons$  passiv. (Beispiel: Eisen)

*U. F. Franck*<sup>20)</sup> hat in einer umfassenden Arbeit das daraus entspringende Problem der Stabilität der Deckschichtenbildung theoretisch untersucht und experimentell gezeigt, daß wir es mit einer sehr allgemeinen Erscheinung zu tun haben. Mit der Instabilität der Deckschichten unter bestimmten Bedingungen hängt die Tatsache zusammen, daß sich gegebenenfalls die Aktivität wie eine Flamme in einem explosiblen Gasgemisch auf einer Metallocberfläche ausbreiten kann. So wie bei einer Flamme in der Flammenfront ein Strom von Wärme und reaktionsfähigen Teilchen das unverbrannte Gasgemisch zur Entzündung bringt, so bewirken elektrische Ströme an der Berührungsstelle zwischen aktiver und passiver Zone die Aktivierung der letzteren. Beim Eisen ist das lange bekannt. *U. F. Franck*<sup>21)</sup> zeigte, daß das auch auf Gold-Oberflächen in salzauren Lösungen, auf Zink in alkalischen Lösungen, auf Kobalt in chromsauren Lösungen sich ereignen kann. Bild 10 gibt im Schema den Potentialverlauf bei diesen Ausbreitungerscheinungen wieder. Damit sind natürlich gleichfalls neue Modelle für die Nervenleitung gegeben. Bild 10 zeigt also die Oszillrogramme über

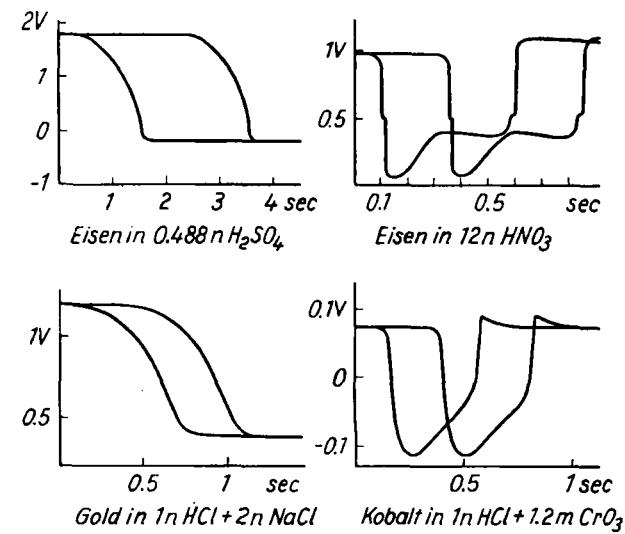


Bild 10

Potentialverlauf bei der Ausbreitung der Aktivierung bei Eisen, Gold und Kobalt

<sup>20)</sup> *U. F. Franck*, Z. Elektrochem. 58, 348 [1954].  
<sup>21)</sup> *J. Schoen u. K. E. Staubach*, Regelungstechn. 2, 157 [1954].  
<sup>22)</sup> *U. F. Franck*, Habilitationsschrift, Univ. Göttingen 1954; s. a. *U. F. Franck u. K. Weil*, Z. Elektrochem. 56, 814 [1952].

<sup>23)</sup> *U. F. Franck*, in noch unveröffentlichten Versuchen mit *Hoppé, Lüdering u. Schurig*; s. a. Z. physik. Chem. N. F. (im Druck).

den zeitlichen Potentialverlauf an zwei verschiedenen Stellen eines Drahtes, über den eine Aktivierungswelle hinwegstreicht. Auf die Aktivierungswelle folgt in den beiden Bildern auf der rechten Seite eine Repassivierungswelle. Man beobachtet zwei gegeneinander verschobene kongruente Oszillrogramme. Der Quotient aus dem räumlichen Abstand der Potentialabnahmestellen und dem zeitlichen Abstand der Oszillrogramme ergibt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen, die in weitem Bereich (1 mm/sec bis 100 m/sec) variieren kann.

#### Neue Modelle für Nervenleitung und Nervenaktivität

Bei den oben beschriebenen Systemen beobachtet man auch Schwingungen. Im Kobalt-Chromsäure-System treten sehr regelmäßige spontane Schwingungen auf, die *U. F. Franck* und *L. Meunier*<sup>22)</sup> untersuchten. Das hängt mit dem vorhandenen „negativen“ elektrischen Widerstand zusammen. Wir haben richtige elektrochemische Oszillatoren vor uns und damit eine Analogie zu den spontanen Rhythmen der Nervenzellen.

Besonders interessant sind die Kopplungen, zu denen es dabei kommt und die ganz denjenigen ähneln, die bei der Spontanaktivität von Nervenzellen beobachtet werden. Ein elektrochemischer Oszillator aktiviert und passiviert sich nicht gleichzeitig in allen Teilen. Vielmehr beginnt die Aktivierung und ebenso die Passivierung an einer Stelle und breitet sich von da in der eben geschilderten Weise durch Lokalströme zwischen aktivem und passivem Gebiet aus. Liegen die oszillationsfähigen Gebilde räumlich genügend nahe aneinander, so können die Lokalströme von einem Gebilde zum anderen übergreifen, dieses aktivieren und passivieren und so Kopplungsschwingungen hervor-

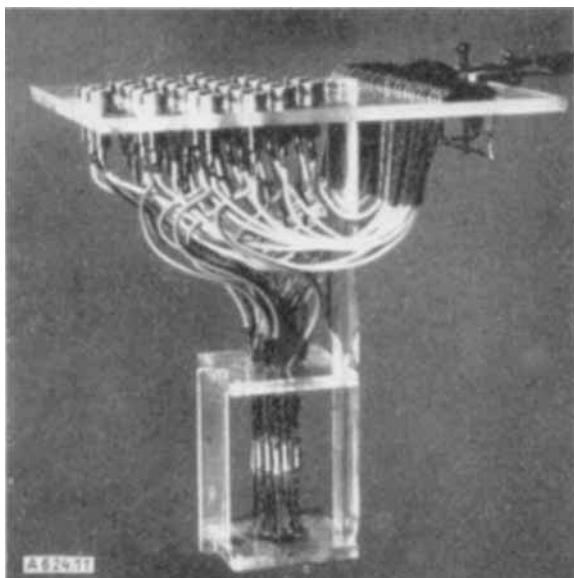


Bild 11

Zehn Kobalt-Elektroden, die sich dicht nebeneinander, aber ohne metallischen Kontakt untereinander in einem Gemisch von Chromsäure + Salzsäure befinden

<sup>22)</sup> *U. F. Franck u. L. Meunier, Z. Naturforschung 3b, 396 [1953].*  
*U. F. Franck, Z. Elektrochem. 57, 883 [1953].*

rufen. Von *U. F. Franck* wurde z. B. auf die Analogie zu den von *V. Holst* untersuchten Kopplungen der Flossenbewegung eines Fisches hingewiesen, die von Rückenmarksnervenzellen gesteuert werden. Ebenso machte er auf die Analogie aufmerksam, die zwischen den ziemlich ungeordneten Schwingungen in dem Elektroenzephalogramm eines normalen wachen Menschen und den geordneten synchronisierten Schwingungen während eines epileptischen Anfalls einerseits und andererseits zwischen den ungeordneten Oszillationen nichtgekoppelter und den synchronisierten Schwingungen gekoppelter Kobalt-Elektroden besteht. Eine Anordnung, die zehn solche Kobaltelektroden enthält, ist in Bild 11 wiedergegeben. Variation des Lösungsmittels oder zwangsläufige Synchronisierung weniger Kobalt-Elektroden kann zur Synchronisierung des Zehnerpaketes führen und damit das Modell für einen epileptischen Anfall geben, Bild 12.

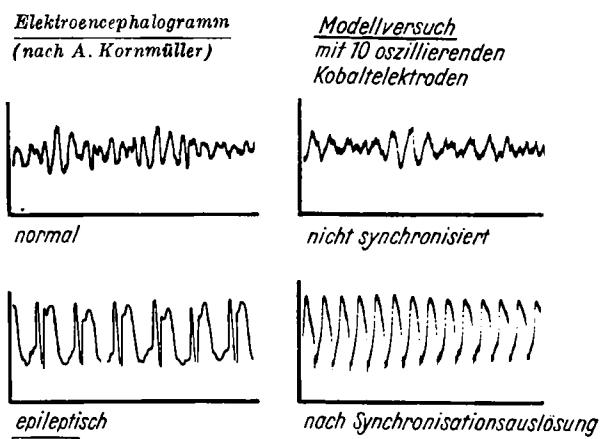


Bild 12  
Oszillrogramme zum Nachweis der Synchronisierung von Schwingungen durch Kopplung. Links Elektroenzephalogramme, rechts elektrochemische Oszillatoren

Das Gefühl der Befriedigung, daß es jetzt möglich ist, die Kopplung der rhythmischen Aktivität von Nervenzellen im Modell nachzuahmen, darf uns allerdings nicht dazu führen, das Problem der Wechselwirkung zwischen Nervenzellen in diesem Falle als prinzipiell gelöst anzusehen. Ganz im Gegenteil wissen wir aus histologischen Untersuchungen über die Synapsen zwischen den Neuronen und aus pharmakologischen Versuchen über die Wirksamkeit der Synapsen, daß geometrische Faktoren und chemische Stoffe bei der Vermittlung der Erregung von einer Zelle zur andern eine entscheidende Rolle spielen. Es muß daher offenbleiben, ob durch diese Versuche ein Verständnis für das Verhalten der Synapse unter physiologischen Bedingungen zur Zeit gefördert wird. Bei der einzelnen Nervenfaser sind wir dagegen mit unseren Modellversuchen wesentlich weiter im Verständnis fortgeschritten. Über die derzeitige Situation berichtet ein Aufsatz<sup>23)</sup>, der im Dezember 1953 in den Naturwissenschaften erschien ist.

Eingeg. am 15. Oktober 1954 [A 624]

<sup>23)</sup> *K. F. Bonhoeffer, Naturwiss. 40, 301 [1953].*