wahrscheinlich Leptothorax-Arten, die sich morphologisch wie auch biologisch (Nestbau, Tendenz zur Bildung von zusammengesetzten Nestern) an erstere anschließen. Leptothorax zeigt folgende, eine organische Konstitution als Grundfaktor berechtigende Charaktere: geringe Differenzierung der Weibchenform vom Arbeiter und eine gewisse Neigung zu ergatogynen Mischformen.

b) Treibender Faktor sind *Inzucht* und *Parasitismus* im weiteren Sinne. Der erstere Faktor, wie auch letzterer, ruft die ergatoïden Männchen hervor, man kann *sie als sich addierend* auffassen.

Der *Inzucht* kommt aber noch ein weiterer positiver Einfluß zu: *die Automixis.* Wiederholte Inzucht zwischen *Erstlings-ergatoïden Männchen und Weibchen befördert den ergatomorphen Charakter* und eliminiert *die geflügelten Männchenformen,* so daß eine gewisse *physiologische Segregation* eintritt. Dieser Faktor (im Sinne Romanes) ist das einzige selektionistische Moment, das in Wirkung tritt und zwar nutzt es die *nützliche Form* aus. Die abhängige Lebensweise (Synœkie) der Gastameisen begünstigt aber auch wieder *die Inzucht,* so daß deren Wirkung verstärkt wird. So sehen wir in dem Entwicklungsgang der ergatomorphen Formicoxenus-Männchen ein wirres Räderwerk, dessen Räder wirksam in einandergreifen, und von dem ein einziges Element eine Aenderung des ganzen Systems bedingt: Das Hauptzahnrad ist die grundlegende innere Konstitution der Formicoxenus-Vorfahren; ein *Doppelgewicht,* die Inzucht und die Synœkie, ist das treibende Moment. Welches das schwerste dieser Gewichte ist, ist einstweilen noch schwer zu sagen, wahrscheinlich die Inzucht. (?) Das Hauptzahnrad wird nun durch kleinere, eingreifende Rädchen in seinem Lauf gehemmt oder beschleunigt, und dieser dirigierende und determinierende Einfluß ist Automixis und physiologische Segregation.

Wir schließen mit dem Satz Wasmann's (loc. cit. p. 257): «*daß bei Formicoxenus sowohl die Männchen als die Weibchen sich in ergatoïder Richtung umbildeten; aber die Männchen sind den Weibchen in der Arbeiterähnlichkeit vorausgeeilt.*»

Lausanne, Dezember 1917.

Das Lösen der Metalle in Säuren

von Dipl. Ing. **P. Medinger.**

In meinen Studien über das Rosten des Eisens findet sich Ende Kap. II folgender Satz: «Das Rosten des Eisens wird beschleunigt durch jeden Prozeß, der die Lösungstension des Eisens erhöht oder die des Wasserstoffes erniedrigt.»

Und weiter habe ich dort nachgewiesen, daß jede Verminderung der Konzentration des sich entladenden Wasserstoffes ein Weiterfortschreiten des Rostes zur Folge hat.

Nun ist das Rosten primär ein Lösungsprozeß, und wenn wir in obigen Sätzen Rosten durch Lösen, und das *Eisen* durch *Metalle* ersetzen, so haben wir darin die Hauptprinzipien des Lösens der Metalle in Säuren.

Jedes Metall hat einen gewissen elektrolytischen Lösungsdruck, gemäß dem es beim Eintauchen in einen Elektrolyten positiv geladene Atome = Ionen in die Flüssigkeit aussendet. Dieser Lösungstension wirkt der osmotische Druck der sich in der Lösung befindlichen Ionen gleicher Art entgegen, da ja der osmotische Druck jeder Konzentrierung entgegenarbeitet. Ihrem geringeren oder größeren Lösungsdruck entsprechend teilt man die Metalle ein in edle oder positive und unedle oder negative. Nach ihrem Lösungsdruck gegenüber einer normalen Konzentration ihrer Ionen hat man sie in eine Spannungsreihe geordnet, in welcher jedes Metall positiver, edler ist als die vorhergehenden und negativer oder unedler als die folgenden. Elektronegativ nennt man im engeren Sinne Metalle, deren Lösungsdruck in einer normalen Lösung ihrer Ionen den osmotischen Druck dieser übertrifft, so daß sie sich darin wegen Aussendung, also Verlust positiver Ladungen selbst negativ aufladen. Elektropositive Metalle dagegen haben einen so geringen Lösungsdruck, daß diesen der osmotische Druck ihrer normalen Lösung übersteigt, sich also positive Ionen auf dem Metall niederschlagen und dieses sich demgemäß positiv ladet. Die Ionen der Metalle mit geringerem Lösungsdruck, also der edleren Metalle werden von den unedleren Metallen aus ihren Lösungen entladen, niedergeschlagen.

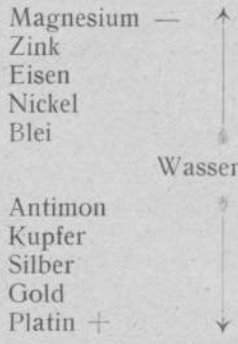
Tauchen wir einen Zinkstab in eine normale Kupfersalzlösung. Wegen seines hohen Lösungsdruckes sendet das Zink Zinkionen in die Lösung, löst sich negativ auf. Dabei werden von dem Zink die in der Flüssigkeit vorhandenen positiven Kupferionen angezogen und entladen sich: es schlägt sich Kupfer auf dem Zink nieder. Dies geschieht um so leichter als der osmotische Druck der Kupferionen den Lösungsdruck des Kupfers in einer normalen Lösung seiner Ionen übertrifft. Das auf dem Zink sich abscheidende Kupfer bildet mit diesem Lokalelemente, in denen das Zink die Lösungselektrode ist: die Lösung des Zinks wird also beschleunigt. Dieser Lösungsprozeß geht nun solange weiter, *bis in der Lösung der Lösungsdruck des Kupfers und des Zinkes einander gleich geworden sind.* Der mit der Konzentration der in Lösung gegangenen Zinkionen steigende osmotische Druck dieser setzt den Lösungsdruck des Zinkes gegenüber der Lösung immer mehr herab, während wegen Verarmung der Lösung an Kupfer-

ionen und entsprechender Schwächung ihres osmotischen Druckes der Lösungsdruck des Kupfers beständig steigt, — bis beide gleich sind.

Nehmen wir nun zu demselben Versuch statt des Kupfers Wasserstoff, tauchen also einen Zinkstab statt in eine Kupfersalzlösung, in eine Lösung mit hohem Gehalt an Wasserstoffionen, also in verdünnte Säure, z. B. Schwefelsäure. Wasserstoff hat gegenüber wasserstoffionenreichen Lösungen einen sehr niedrigen Lösungsdruck, ist also relativ edel gegenüber Zink. Es wird sich also hier genau dasselbe abspielen wie im vorigen Versuch: Es geht Zink in Lösung und es scheidet sich Wasserstoff ab, solange, bis Lösungsdruck von Zink und Wasserstoff in der Lösung einander gleich geworden sind, was hier praktisch dann der Fall ist, wenn die Wasserstoffionenkonzentration soweit abgenommen hat, daß die Lösung nicht mehr sauer ist!

Ersetzen wir in diesem zweiten Versuch das Zink durch ein edleres Metall, z. B. Silber. Wir werden dann kaum bemerken können daß ein Lösen stattfindet, auch eine Wasserstoffentwicklung ist nicht bemerkbar. Es gehen zwar einige Silberionen in Lösung und es scheidet sich auch etwas Wasserstoff am Silber ab, dadurch fällt, wie wir gleich zeigen werden, der Lösungsdruck des Wasserstoffes und in sehr kurzer Zeit gleichen sich die Lösungsdrucke von Silber und Wasserstoff aus, und der Lösungsprozeß kommt zum Stillstand.

Zur näheren Erklärung des eben Gesagten müssen wir das elektrolytische Verhalten des Wasserstoffes und seine Stellung in der Spannungsreihe etwas näher studieren. In der folgenden Spannungsreihe einiger Metalle in normalen Konzentrationen ihrer Ionen finden wir den Wasserstoff etwa in der Mitte. Die hier



angeführte Spannungsreihe gilt, wie erwähnt, aber nur für normale Lösungen der Ionen der betreffenden Metalle; in andern Lösungen können die Stellungen der einzelnen Metalle zu einander ganz bedeutend ändern. Bei weitem am wenigsten beständig

ist die Stellung des Wasserstoffes, die vor allem in enormem Grade abhängig ist von seiner Konzentration, seinem Druck. *Und zwar wird der Wasserstoff umso negativer, steht also umso höher in der Spannungsreihe, je höher seine Konzentration, sein Druck ist. Und umso positiver, edler, je geringer sein Druck ist.* Unter gewöhnlichen Verhältnissen kann der Druck des Wasserstoffes den Atmosphärendruck nicht wesentlich übersteigen, da sonst Wasserstoffgas entweicht. Der Wasserstoff ist also dann ein relativ edles Metall. Verstärkt man aber in irgend einer Weise die Konzentration des Wasserstoffes, so wird er dadurch ganz bedeutend unedler, zinkischer. So scheidet mit Wasserstoff gesättigtes Palladiumblech aus Kupferlösungen Kupfer ab. Das Palladium ist ein sehr edles Metall, kann also kein Kupfer abscheiden, aber der in dem Blech in so hoher Konzentration vorhandene Wasserstoff (bis zu 960 Volumen!) ist so negativ geworden wie Eisen. In einem Platintiegel scheidet in Silberlösung eingeleiteter Wasserstoff aus der Lösung Silber ab und zwar an der Platinwand, wo sich der Wasserstoff im Platin löst und verdichtet. Auch ohne Platin oder Palladium wird durch Wasserstoff unter hohem Druck Silber abgeschieden.

Umgekehrt wird durch Verminderung der Konzentration des Wasserstoffes dieser immer positiver, edler, und treibt dann seinerseits die andern, ja u. U. sogar die edelsten Metalle in Lösung.

Kommen wir zu unserm letzten Versuch: Silber in verd. Schwefelsäure zurück. Wenn wir hier, nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hat, durch Zugabe eines Oxydationsmittels den am Silber entladenen Wasserstoff wegoxydieren, also seine Konzentration und seinen Druck vermindern, so wird dadurch dieser Wasserstoff so stark positiv, so edel, *daß er in der Spannungsreihe bis unter das Silber herabkommt.* Dieses wird sich dann unter dem galvanischen Einfluß des positiveren Wasserstoffes weiter lösen müssen. Deshalb lösen sich Silber, Kupfer, nicht in oder schwer in Schwefelsäure oder Salzsäure, wohl aber mit Leichtigkeit in der *oxydierenden Salpetersäure. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß hier vom metallischen, entladenen Wasserstoff die Rede geht, der sich, teilweise wenigstens, im Metall auflöst, sich mit ihm legiert, — nicht etwa von den Wasserstoffionen.* Die werden nicht oxydiert, sonst müßte ja die Salpetersäure oder gar das Königswasser ihre eigenen Wasserstoffionen durch Oxydation verlieren. In der Photographie wird zum Auflösen des Silbers auf der Autochromplatte z. B. verdünnte Schwefelsäure mit Zusatz von doppelchromsaurem Kali als Oxydationsmittel benutzt. Irgendwelche verdünnte Säure mit einem Oxydationsmittel kann als Abschwächer für Negative und für Positive dienen, weil sie

das Silber löst. Jede Hausfrau weiß, daß man die Marmelade in kupfernen Kesseln nicht erkalten lassen darf. Solange sie kocht, ist sie frei von Sauerstoff und die freie Säure des Obstes greift das Kupfer praktisch nicht an. Beim Erkalten aber löst sich Sauerstoff in der Marmelade, oxydiert den Wasserstoff, und bringt dadurch indirekt das Kupfer in Lösung.

Bei noch edleren Metallen, wie Gold und Platin brauchen wir, um den Wasserstoff in der Spannungsreihe bis unter diese herunter zu drücken, die energischen Oxydationsmittel: nascierendes Chlor oder Brom, Königswasser.

Zusammenfassend sei gesagt: Ein Metall löst sich in einer Säure, wenn in dieser Säure sein Lösungsdruck größer ist als der des Wasserstoffes. Bei den unedlen Metallen ist dies im Allgemeinen immer der Fall; bei den edleren Metallen müssen wir durch Oxydationsmittel die Konzentration des Wasserstoffes soweit erniedrigen und damit den Wasserstoff so edel machen, daß er in der Spannungsreihe bis unter das betreffende Metall zu stehen kommt. Das sind die allgemeinen Grundsätze nach denen das Lösen der Metalle in Säuren vor sich geht; auf sonstige Umstände sekundärer Natur, wie Unlöslichkeit und Schutzwirkung der dabei entstehenden Verbindungen u. s. w. soll hier nicht eingegangen werden.

Ueber Stärkeersatz

von Dipl. Ing. **P. Medinger.**

(Sektionssitzung vom 21. Januar 1918.)

Es wird ein Produkt demonstriert, das in Deutschland als Stärkeersatz angeboten wird, und vor allem zum Steifmachen von Fenstervorhängen, Schürzen u. s. w. dienen soll. Es besteht aus kristallisiertem Magnesiumsulfat (Bittersalz) ohne irgendwelche sonstige Beimengung und wird in Paketen von ca. ½ Pfund zu 0,30 Mk. verkauft. Der Inhalt eines Paketes soll in 1 ½ bis 2 Liter Wasser unter Aufkochen gelöst werden. Die Wäsche wird heiß mit dieser Lösung getränkt, leicht ausgedrückt, (nicht ausgerungen!) und trocknen gelassen. Darauf wird sie gebügelt, wobei das Eisen nicht zu heiß sein darf.

Der «Erfinder» dieses Produktes machte sich das Prinzip zu Nutzen, auf dem die Anwendung des Borax beim Plätten beruht. Wie dieser, so schmilzt auch das mit 7 Molekülen Wasser kristallisierende Magnesiumsulfat unter der Hitze des Plätteisens in seinem Kristallwasser, und erhärtet sofort wieder. Auf diese Weise erhält die Wäsche einen gewissen Glanz und eine gewisse