

## Werk

**Label:** Rezension

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1896

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0011](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011) | LOG\_0568

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

als man früher aus der hemisphärischen Anomalie (+ 26°) glaubte; die holosphärische beträgt nämlich nur + 18°. Um so kälter erscheint das Gebiet im östlichen Sibirien, wo die holosphärischen Anomalien den Werth von - 33° erreichen. Aehnliches findet man in Nordamerika (negative Anomalien) und im östlichen Stillen Ocean (positive Anomalien); hier beträgt sie freilich nur + 9° und ist nicht so weit nach Norden verschoben, da der Kurosivo nicht so bedeutend ist wie der Golfstrom und sich durch die seichte Behringstrasse keinen Weg bahnen kann. Die Karte zeigt ferner, dass die positiven holosphärischen Isanomalien sich im östlichen Stillen Ocean nicht nach Nordamerika hineindrängen, wie im westlichen Europa, zweifellos wegen der amerikanischen Küstenbergketten. In den höheren Breiten der südlichen Hemisphäre, wo die hemisphärischen Anomalien kaum negativ waren, gehen die holosphärischen bis zu - 10°.

Die holosphärischen Juli-Isanomalien betragen in Centralasien + 14°, während die hemisphärischen nur + 8° waren. Die südliche Hemisphäre zeigt von der Breite 40° ab positive Werthe (+ 12°), wo die hemisphärischen 0° zeigten. In niederen Breiten sind die Unterschiede unbedeutend. — Die holosphärischen Isanomalien des Jahres stimmen nach Form und Betrag viel mehr mit den hemisphärischen überein als die von Januar und Juli.

Als besonders interessantes Ergebniss hebt der Verf. die Kältegebiete hervor, die beiderseits des Aequators in den östlichen Theilen des Atlantischen und Stillen Oceans hervortreten. Durch die kalten Strömungen, welche von höheren Breiten, den Continenten entlang, gegen den Aequator hinströmen, ist diese Erscheinung nicht allein zu erklären, denn die Kältegebiete würden sich dann mehr an die Küsten drängen und nicht die eigenthümliche kreisförmige Gestalt besitzen, welche die Karten zeigen. Verf. glaubt vielmehr, dass hier wirkliche Kältequellen vorliegen. „Bekanntlich wird die rasche Abnahme der Temperaturen mit der Tiefe in der Aequatorialregion mit einem Aufsteigen des kalten Wassers der Tiefe infolge der Passate erklärt; und es ist sehr wahrscheinlich, dass eben in dem oben erwähnten Gebiete die Erscheinung am deutlichsten hervortritt, da hier in der Nähe der Küsten ein Ersatz für das Wasser, welches beständig die Passate von der Oberfläche der Meere vor sich hertreiben, schwieriger ist. Dass die Kältegebiete im Ostindischen Ocean fehlen, scheint mir eine Bestätigung dieser Anschauung zu liefern. Hier ist die Continentalität östlich des Indischen Oceans unterbrochen und ein Ersatz für das von den Passatwinden weggetriebene Wasser wird hier von dem heissen Wasser des Indischen Archipels leichter geliefert. Anstatt eines Kältegebietes haben wir hier (Juli) positive Anomalien.“

Die Störungen der Normaltemperaturen der Parallelen, welche durch die unregelmässige Vertheilung von Land und Wasser bedingt sind, werden zwar durch die Ermittlung der holosphärischen

Normaltemperaturen bedeutend verkleinert, aber nicht ganz verschwinden, „so dass die ausgeführten, holosphärischen (Diagramme) eigentlich nur relativ sind. Dass es wohl niemals möglich sein wird, ein System von absoluten holosphärischen Isanomalien auszuführen, deren Normaldiagramm einer Erde entspräche, mit demselben Verhältniss von Land und Meer, aber mit einer gleichförmigen Vertheilung derselben, einer Erde, deren Oberfläche aus vielen kleinen Inseln oder aus vielen kleinen Seen bestände, dies wurde schon eingangs betont. Immerhin schien es der Mühe werth zu sein, sich auf dem hier eingeschlagenen Wege dem angedeuteten Ideale wenigstens im gewissen Maasse zu nähern. Thatsächlich lassen auch die so gewonnenen Karten manche wichtige Eigenthümlichkeiten erkennen, die bei der älteren Vorstellungsweise vollkommen verborgen blieben.“

**R. Luther:** Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht. (Ztschr. f. physik. Chem. 1896, Bd. XIX, S. 529.)

Der zweite Hauptsatz der Energetik lässt sich bekanntlich in sehr verschiedener Art aussprechen. Eine der anschaulichsten Formulierungen lautet: Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich, d. h. bei einem isothermen, reversiblen Kreisprocesse lässt sich keine äussere Arbeit gewinnen; oder auch: ein im Gleichgewichtszustande befindliches System kann sich nicht von selbst ändern und es lässt sich mithin aus ihm (ohne Aenderung der Gleichgewichtsbedingungen) keine äussere Arbeit gewinnen, denn Arbeit ist nur aus einem von selbst verlaufenden Process zu erhalten. Diese Sätze, oder richtiger dieser Satz in seinen vielen Gestalten enthält implicite sämtliche Gesetzmässigkeiten, die bei Gleichgewichten auftreten können. Man braucht nur unter allen bisher bekannten Gleichgewichtsarten sämtliche Combinationen zu zwei auszuführen, um unmittelbar alle denkbaren, isothermen Kreisprocesse zu übersehen und sämtliche bisher möglichen Consequenzen aus dem zweiten Hauptsatz zu erhalten. Von diesen überaus zahlreichen Beziehungen sind natürlich in erster Linie diejenigen interessant, welche auch einer experimentellen Prüfung zugänglich sind. Ueberaus viele derartige Consequenzen sind bereits bestätigt, viele auch von Gibbs, van't Hoff, Ostwald, J. J. Thomson, Nernst u. A. explicite ausgesprochen, aber noch nicht experimentell geprüft worden; die überwiegende Mehrzahl harret jedoch noch des Ausspruchs und der Bestätigung.

Zu der letzten Kategorie gehören auch die Beziehungen, die in der zu besprechenden Arbeit von Herrn Luther auseinandergesetzt und experimentell geprüft worden sind. Schüttelt man eine wässrige Lösung eines Salzes — etwa von Zinkchlorid — mit Amylalkohol, so erhält man zwei Schichten: eine wässrige und eine alkoholische. Das gelöste Salz steht in beiden Lösungen im sogenannten Vertheilungsgleichgewicht, welches dadurch charakterisirt ist, dass jede Concentrationsänderung der einen Schicht sofort ein Durch-

treten des gelösten Stoffes durch die Trennungsfläche in der einen oder der anderen Richtung zur Folge haben würde, und zwar so lange, bis das Vertheilungsgleichgewicht wieder hergestellt ist. Bei der geringen Löslichkeit des Zinkchlorids in Amylalkohol wird die alkoholische Schicht nur Spuren des Salzes enthalten. Es erscheint daher auf den ersten Blick nicht unmöglich, durch Eintauchen von je einer Zinkelektrode in jede Schicht ein sogenanntes Concentrationselement zu erhalten. (Siehe z. B. Kasankin, Bbl. Wied. Ann. 1896, XX, 382.) Der zweite Hauptsatz jedoch zeigt unmittelbar, dass in solches Element unbedingt die elektromotorische Kraft 0 haben muss. Denn wenn dieses nicht wäre, so müssten wir durch metallische Verbindung der beiden Elektroden einen Strom erhalten; durch diesen Strom würde sich an der einen Elektrode Zink aus der Lösung ausscheiden, während an der anderen Zink in Lösung gehen müsste; dadurch würde das ursprüngliche Vertheilungsgleichgewicht gestört werden und würde sich durch Diffusion durch die Trennungsfläche wieder ausgleichen; dadurch würde aber die hypothetische elektromotorische Kraft unseres Concentrationselements fortwährend wieder hergestellt werden. Kurz, wir hätten ein Element, das sich unter Stromabgabe continuirlich wieder von selbst regenerirte, also beliebig grosse Mengen von elektrischer Energie zu liefern im Stande wäre. Diese elektrische Energie würde allerdings nicht aus „Nichts“ entstehen, ein solches Element würde also nicht dem ersten Hauptsatz — dem Princip der Erhaltung an Energie — widersprechen, wohl aber könnte es unbegrenzt die Wärme der Umgebung — denn es müsste sich (nach dem ersten Hauptsatz) bei Stromabgabe abkühlen — in elektrische Energie verwandeln. Der Ausdruck für die Unmöglichkeit einer derartigen Vorrichtung — eines perpetuum mobile zweiter Art — bildet eben den Inhalt des zweiten Hauptsatzes.

Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung erwies sich wegen des enormen Widerstandes aller mit Wasser nicht mischbaren Lösungen als nicht ausführbar, wenigstens nicht mit den Mitteln, die Verf. anwandte. Von Wichtigkeit ist aber die obige Uebersetzung in sofern, als sie uns auch bei mischbaren Lösungen, an denen ein Vertheilungsgleichgewicht sonst schwer zu studiren wäre, auf indirectem Wege alle uns interessirenden Beziehungen leicht dem Versuche zugänglich macht. Wir müssen nur Folgendes in Betracht ziehen. Was oben für zwei Zinkelektroden über das Fehlen einer Potentialdifferenz angeführt ist, muss aus genau denselben Gründen auch für zwei beiderseits eingetauchte Chlorelektroden gelten. Als solche kann man mit Vortheil: Silber in einer gesättigten Lösung von Chlorsilber, Quecksilber in einer gesättigten Lösung von Calomel u. s. w. verwenden, denn diese Elektroden können bei Stromdurchgang nur Chlor ein- und austreten lassen, verhalten sich also genau so wie Elektroden, die aus einer hypothetischen, metallisch leitenden Modification des Chlors bestehen würden.

Taucht man nun in jede der Schichten je eine Zinkelektrode und eine Chlorelektrode, so muss sowohl zwischen den beiden Zinkelektroden wie zwischen beiden Chlorelektroden die Potentialdifferenz 0 bestehen. Mit anderen Worten: die beiden Einzelelemente Chlor-Elektrolyt-Zink müssen die gleiche elektromotorische Kraft haben. Umgekehrt können wir schliessen, dass, wenn je zwei Elemente, welche sich nur bezüglich des Lösungsmittels unterscheiden, die gleiche elektromotorische Kraft haben, deren Lösungen in bezug auf den gelösten Stoff auch im Vertheilungsgleichgewicht stehen würden. Wenn es uns also gelänge, eine Membran zu finden, welche ausschliesslich den gelösten Stoff, nicht aber die Lösungsmittel durchliesse, und wenn wir die Lösungen der beiden Elemente durch eine solche Wand trennen würden, so würden wir kein Durchtreten des gelösten Salzes in der einen oder anderen Richtung beobachten. Bei elektrolytischen Lösungen lassen sich also auf elektrischem Wege leicht Vertheilungsgleichgewichte herstellen und beobachten, selbst wenn die Lösungsmittel mit einander mischbar sind.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah nach der von Ostwald angegebenen Anordnung der Du Bois-Reymond'schen Compensationmethode, wobei als Nullinstrument ein Capillarelektrometer diente. Es wurden Elemente mit Kupfer-, Cadmium- und Zinksulfat gemessen. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Gemenge von Wasser mit Aethyl- oder Methylalkohol. Die Kathoden der Elemente bestanden aus den Metallen der betreffenden Salze, während zu den Anoden stets Quecksilber in Berührung mit festem Quecksilberoxydulsulfat verwandt wurde. Alle Lösungen waren deshalb mit diesem Salz gesättigt. Wie Nernst nachgewiesen hat, verhält sich eine Quecksilberelektrode, welche in Berührung mit festem Quecksilbersulfat ist, in der Lösung eines beliebigen Sulfats genau so wie eine metallisch leitende  $SO_4$ -Elektrode.

Die Versuche ergaben bei allen Elementen eine dem Alkoholgehalt proportionale Abnahme der elektromotorischen Kraft, und zwar wirken gleiche Volumina Methylalkohol und Aethylalkohol annähernd gleich. Auch die Abnahme der elektromotorischen Kraft ist bei allen Elementen annähernd gleich und beträgt im Mittel 12 bis 13 Millivolt für jede 10 Proc. Alkoholgehalt.

Als Beispiel sei eine Tabelle der elektromotorischen Kraft in Volt von Zinksulfat-Elementen bei verschiedenem Alkoholgehalt angeführt:

Alkohol:	0 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.	50 Proc.
$SO_4 - \frac{1}{20}$ normal $ZnSO_4$ -Lösung — Zn						
Aethylalkohol	1,49	1,48	1,46	1,43	—	1,42
Methylalkohol	1,49	1,47	1,46	1,44	—	1,42
$SO_4 - \frac{1}{200}$ normal $ZnSO_4$ -Lösung — Zn						
Aethylalkohol	1,52	1,50	1,49	1,47	—	1,45
Methylalkohol	1,52	1,50	1,49	1,47	—	1,45

Vergleicht man in der obigen Tabelle zwei Elemente mit gleicher elektromotorischer Kraft, etwa die fett gedruckten, so weiss man nach den theoretischen Be-