



8

Richter

prima mattina

881

Obal : mainly pines "Ridica"

Seč : kor. l. ~~13. 11. 84~~

17. 11. 83

2. 12. 83

30. 5. 84

19. 5. 84

dopis 21. 9. 84

k. l. 13. 11. 84

dop. 27. 11. 84

kor. l. 27. 11. 84

" 6. 7. 85

dopis 5. 9. 85

k. l. 3. 9. 86

dop. 22. 4. 87

k. l. 8. 8. 87

" 8. 10. 88

dop. 1. 5. 89

" 30. 12. 89

" 27. 4. 90

k. l. 20. 6. 90

881

kr.

fl.

N

kr.

fl.

N

UWERK

UWERK

mit Freude

Konzept dopisu Prof. B. Walda jeho střed. profesorů J. Richtrovi.

Kladno, 12. XI. 1883.

Hochverehrter Herr Professor!

Die leidige Wärmelehre die mir schon so oft Anlass gab Sie zu belästigen ist auch an diesen Zeilen schuld.

Nachdem ich mich ~~schon~~ vor etlichen Wochen (natürlich nach erhaltenen Gehaltszulage) verheiratet habe, wof ich (mich) auf das Studium jener Partie der Wärmelehre, mit der ich immer am Kriegsfusse gestanden bin, nämlich auf den II. Hauptsatz der mech. Wärmetheorie und was drum und dran is hängt. Ich kam nicht besonders weit und stand bereits vor dem, den Clausius aufgestellten und zum Beweise obigen Satzes benützten Grundsatz, dass Wärme nur von wärmeren Körpern auf kältere übergehen kann; findet das Entgegengesetzte statt, so übergehe gleichzeitig von einem wärmeren Körper auf einen kälteren eine grössere Wärmemenge. Es hat nun besonders Hirn sich Mühe genommen Kreisprozesse zu finden, welche obigen Grundsatz widerlegen, ohne besonders Glück dabei zu haben. Es sehe int mir, dass ich einen solchen Prozess ausgekuppelt habe; das Wunderbare an demselben ist nur seine Einfachkeit und leichte Ausführbarkeit, das Verächtliche, dass noch Niemand darauf verhalten ist...

2.

Prof. J. Richter

Prag 17/ 11. 1883.

..vor allem meinen herzlichsten Glückwunsch zu Ihrer Vermählung! Die Nachricht hat mich eben so sehr gefreut als überrascht! Grüßen Sie Ihre liebe Frau unbekannter Weise von mir und mögen Sie mit einander recht glücklich sein.! Ebenso ~~freute~~ sehr freute mich die Mittheilung, dass Ihre frühere Arbeit die Aufmerksamkeit erregt, die sie unstreitigt verdient. Was nun die neue anlangt..

Prag 2/12 83.

Herrn F. Wada

Ingenieuramittenten

Kladno

Adalbertstr. 10.

Dem Collegen Reichel erwünschte ich noch
in der Anwalt m. terste ihm selbst
die letzte Seite Ihres Schreibens mit. Er
grüßt Sie herzlich u. wird Ihnen für die
verpochene Sendung sehr dankbar sein.

Ich selbst werde mich sehr freuen,
über Ihre Arbeiten an f... zu hören, da ich,
wie ich schon früher versicherte, das
lebhafteste Interesse davon nehme, und
es mir ein Vergnügen macht, somit
meine eigenen Studien in der Sache rei-
chen, diese Ihnen zur Disposition zu stellen.

Mit herzlichem Gruß unbekannterweise
auch an Ihre liebe Frau immer

Im acta R.

4

fast identisch mit 5.

3
1

2.12.83

Correspondenz-Karte.

Korespondenční lístek.



S. des Herrn J. Walz

Ingenieur assistent

in } *Kladno*
v } *Dalberšůvka*

(Böhm.)

Und herzlichsten Dank und besten Wunsch
Ihr neues Schreiben kann gerade a tempo - ich machte mir schon
Gedanken, daß ich Sie so lange warten ließ und obwohl noch
ein Päckchen abgeben sollte, die aber nicht so dringend sind, als
die in der letzten Zeit expedierten, so nahm ich mir vor den
heutigen Nachmittag eventuell Abend Ihre Sache zu erörtern.
Da ein ausführlicheres Brief augenblicklich nicht mehr so dringend
notwendig ist, so verspare ich mir ihn und nehme lieber heute noch
das vorher erwartete Packet vor. Der Collegial Reichel erwidelt ich noch
in der Hastalt und theilte hier sofort die letzte Seite Ihres Schreibens
mit. Es grüßt Sie herzlich und wird Ihnen für die versprochene
Sendung sehr dankbar sein. Ich selbst werde mich stets sehr freuen,
wieder etwas von Ihnen zu hören und bitte Sie sehr darum, mich
über Ihre Arbeiten an fait zu halten, da ich, wie ich schon früher
versicherte, das lebhafteste Interesse daran nehme und es mir ein Vergnügen
macht, soweit meine eigenen Studien in der Sache reichen, Sie Ihnen zur Disposition
zu stellen.

Prag 2/12 83.

Kernsdorf, am 6. März 1884.

Lieber Herr Professor! (Richter)

Von wieder bin ich im letzten Theil der
 Band in einer wissenschaftlichen Folge in
 Bezug zu Ihnen, aber noch eine Zeit,
 und nicht so überhastet wie früher.

Ich habe durch Untersuchung des II Hauptactes
 das zweite manuskripts Wärmeform auf
 electrolytische Vorgänge gefunden, daß z.B. die
 Zersetzung des Kupfers in H_2 und O unmöglich
 vom Strom allein bewirkt werden kann, daß dabei
 eine Wärme gebunden werden muß, und daß
 umgekehrt in einer Galvanischen nicht alle
 chemische Energie in einen galvanischen Strom
 umgewandelt werden kann, sondern daß ein
 Theil davon direkt in Wärme übergehen muß.
 Letztere Wärmeentwicklung würde noch
 neben der, durch den Widerstand der Kette
 bedingten, einfließen. Der Beweis ist ganz
 einfach: Bei einem umkehrbaren Kreisprocess ist die

abstrahiert, kommen wir auf das Proust'sche Kern.
Wenn sich H_2 mit O verbindet, so wird im vollen
maasshaft eine Disaggregationsänderung stattfinden.
Denn, wo nicht, bräufte man bloß die Disaggregation
des Gases durch H_2 zu hindern. ^{Externer} Dieser Disagrega-
tionsänderung entspricht eine Wärmeentwicklung
 $Q = T \Delta$, d. h. die bei der Verbindung vertheilte
Energie unbedingte eine Wärmemenge Q
liefert, und auf der Kraft derselben kann als
Gulammiffes vom Lösungsvermögen zu setzen, Kupfer
zu lösen oder (nicht umkehrbar) den Leuchtstein
zu gewinnen. Nur dieser Kraft kann als elektro-
motorische Kraft aufzufassen. Das Gempische
Foliz (Wüllner IV 963-964) ¹⁸⁶⁶ behauptet
die ganze chem. Energie aufzufassen als elektro-
motorische Kraft ist also falsch - oder ist
das II Hauptsatz in diesem Falle nicht richtig.

Die Energieentwicklung ist dieselbe wenn H_2 und O
sich verbinden, mögen sie wasser Dichte immer haben,
sofern nur die Anfangstemperatur derselben
gleich bleibt und dass derselbe Körper d. h. flüssiges
Wasser von derselben Temp. gebildet wird. Dieser
müßte nur Gempen die elektromot. Kraft
einer Gaszelle aus H_2 und O_2 dass dieselbe

bleiben. Das ist aber nicht richtig (Willner IV 630,
631, 633 und 508-509) Von den beiden letzten
Citaten hängt sie nicht nur vom Druck der Gase
ab, sondern auch von dem Materiale der Elektroden,
da die nun die elektromot. Kraft der Polarisation
nicht gleich sein soll das in Gasbatterien, (ibid) so
ergibt sie folgendes: Eine Zersetzung des Wassers muß
möglich sein mit Silber elektroden als mit Platin.
Mit Platinelektroden kann sie mit einem Daniel nicht
ausgeführt werden, weil die Polarisations-elektromot.
Kraft größer ist als die des Danielsen Elementes,
mit Silber sollen ^{die elektromot. Kraft der Polarisation} sie 20 mal kleiner sein - ergo
müßte ^{die Zersetzung} sie mit dem Daniel möglich sein.

Auf meinen vorerwähnten Entwürfen
müßte im letzteren Falle eine energische
Wärmeabsorption stattfinden, da die Zersetzung
des Wassers bedarf einer ganz bestimmten
Energie. Aber das galvan. Strom nicht
läßt, dafür müßte die Wärme auf
kommen.

Dies alles zusammen genommen ergibt mir
eine schmerzliche Confession: Die Versuche
über Polarisation sind elektromot. Kraft ausgeben

Hermendorf, am 6. Mai 1884.

Lieber Herr Professor! (Pudler)

Ich sende hier ich im Begriffe Ihren
Briefband in einem wissenschaftlichen Sinne
in Bezug auf zu nehmen, aber noch keine
Dienste nicht so überwiegt sein für Sie.

Ich habe durch meine Untersuchung des II. Hauptstückes der
Mikroskopie viele elektrolytische Vorgänge gefunden,
daß z.B. die Zersetzung des Wasser unmöglich
durch den Strom allein bewirkt werden kann,
daß vielmehr viele Moleküle gebunden werden
müssen, so wie daß in einer Gastatterie
oder Polarisation Batterie nicht alle anwesende
Energie zur Bildung des galvan. Stromes verwandt
werden kann, sondern daß ein Teil dieser Ener-
gie direkt in Wärme übergehen muß.

Diese Wärmeabstrahlung oder Abgabe müßte neben
dem, durch den Widerstand bedingten Wärmeabstrah-
lung einfließen, und wohl von ihr abzuleiten werden.

Das Gesetz ist ziemlich einfach: Das I Hauptgesetz
kann nur so interpretiert werden daß man sagt,
bei einem umkehrbaren Vorgang sei die Wärme
Lösung gleich dem Produkte und der abs. Temp. in
die stattfindende Disgregation änderung (Clausius)
Wenn die bezügliche Frage aus der Ursache dieser
Wärme aus der Ursache nicht ganz gleich, so muß entweder
Frage in irgend einer Form zurückgeführt
werden um den Vorgang zu decken, oder abgeleitet,
hat werden, um den Ursprung zu erforschen.
Die Frage aus der Ursache bei irgend einem Vorgang
wird direkt vom I. Hauptgesetz; das II^{te} bestimmt
mindest von dieser Frage in Wärme aus der Ursache
setzt werden muß; Das Rest *) kann in Wärme
übertragen (nicht umkehrbarer Prozeß) aber so
muß nicht. Wenn also Energie produzierende Vorgänge
im Gange, bei consumierenden bestimmt das II Hauptgesetz
mindest als Wärme zurückgeführt werden muß, damit
das Prozeß umkehrbar sei; wird man mehr Energie
in Form von Wärme zurückgeführt als nötig, wird
also ein Teil der Wärme verloren durch ein Quantum
Kraft, wenn ist das Prozeß aber nicht umkehrbar.
Diese Umschreibungen verleihen in der Form von den
Land Umschreibungen bei irgend einem Vorgang aber als als

*) unmöglich sofern ein Rest gefunden ist, ist die Frage aus der Ursache zu klein,
so muß von vielen Energie in irgend einer Form als Wärme zurückgeführt werden

5
Dies ist gewiß ein bemerkenswerthes Resultat, von
dessen Richtigkeit ich keinen Zweifel hege. In diesem
Fallen muß man von den beiden Vitzgen ausgehen
gehen.

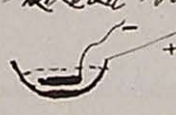
Der II Hauptsatz als wirklich erwiesen dargestellt ergibt
sich aus meinen Versuchsreihen, daß die elektro-
motorische Kraft einer Gasbatterie von H_2 und O
mit dem Drucke verwirklichte ^{*)} nach Willner IV
633 ist die elektro- Kraft einer Gasbatterie gleich der
elektromotorischen Kraft der Polarisation (s. unten und
oben mit dem I-Hauptsatz zu folgen),
und letztere ist (ibid) wirklich vom Drucke
abhängig. (s. unten 630 u. 631)

Die elektro- Kraft einer Gasbatterie hängt aber
auch vom Material der Pole ab (508-509) aber
die der Polarisation (631), das geht aber nicht
zum II. Hauptsatz, sofern die Pole nicht unvollkommen
werden wie z. B. Silber und Platin. Nach 509 soll
die elektro- Kraft mit Silberplatten den 20 ten Teil
(0,0449) derjenigen mit Platinplatten sein betragen.

Denn müßte die Zersetzung des Wasser mit
Silberelektroden inwendig leichter sein als mit Platin,

so wäre ein neues Galvanische Zelle.
*) Weil dadurch die Dissoziationen in der Zelle gewissermaßen
gehindert sind

Zur Messung der Zersetzung muß ein elektr. Kr. der Kette
größer sein als die Polarisation. Bei Platinelektroden
kann man ein Daniell-Element nicht, es müssen zwei
Zinkammoniumsulfat, oder doch ein Grove oder Bunsen
genommen werden. Mit Silber- und Zink-Elementen
kann man ein Daniell-Element herstellen, und
in der Zersetzungszelle eine energiereiche Wärme-
abspaltung der Zersetzung zu Kraft erhalten. In
es müssen eine Gasbatterie mit H_2 und O_2
und Platinblechen nach Grove oder Beetz ^(Wüllener, Seite 403, 507)
Messung zu setzen können, wenn Silberbleche als
Elektroden verwendet werden. Nach dem elektro-
lytischen Gesetz werden in der Gasbatterie neben
sonst H_2 gas gebildet als in der Zersetzungszelle
ganz getrennt: Würde man die Gase H_2 und O_2
an die bezüglichen Platinbleche führen, so
würde das Gas sofort kein Ende, das Strom
würde nicht zu kühlen und könnte eine
Mischung bilden. Ohne die durch die Dissoziations-
änderung und ohne Übergang von Wärme höherer
Tem. in Wärme niedriger Temp. würde fortwährend
in der Zersetzungszelle Wärme abspalten und
in Arbeit umgesetzt, und das ist nach dem
II Hauptsatz unmöglich.

Es wäre sehr von Belieben zu erfahren ob ein Daniel in
 Hütte ist vorzugsweise ^(dauernd) zu setzen, wenn Silber-
 Elektroden verwendet werden. Da ich jetzt von vielen
 Mitteln andläßt bin, so bitte ich Sie damit diesen Versuch
 anzuführen. Zwei Silbermünzen könnten die Elektroden
 geben; sollten Sie dieselben nicht parallel und recht an ein-
 ander fallen, so wäre auf den Widerstand möglichst
 gering. Falls die Zersetzung nicht und längere Zeit
 nachweisbar der ganzen Stromstärke misst, so
 müßte constatirt werden, daß dasselbe Element in einem
 geschlossenen Voltmeter mit Platinelektroden keine Zersetzung
 hervorruft, und endlich könnten versucht werden im
 offenen Fall eine absolute Temperaturbestimmung
 zu beobachten. Vielleicht hat Herr Prof. Reichel eine
 Silberschale die sich ^{hier} als die eine Elektrode vorzüglich
 eignen würde. 

Das Thomsonsche Satz ist der wirkliche Satz von der Erhaltung
 der Arbeit, jedoch unter der Voraussetzung daß im
 ganzen Kettenschluss keine ~~Wärmeentwicklung~~ ^{Wärmeentwicklung} oder
 W.-Absorption stattfindet, ^{mit Ausnahme der Wärmeeinwirkung} die ~~aus~~ ^{aus} dem Widerstand
 und der Stromstärke nach Joule's Gesetz ~~bestimmt~~ ^{bestimmt} wird.
 Da die Richtigkeit dieser Voraussetzung hier nicht
 zu beweisen wäre, so ist auch die ganze Lavoisier-
 Versuche als in Hütte hinfällig.

Es dürfte aber sehr nicht leicht sein den experimentellen Beweis
der vorliegenden Wärme lönungen zu bringen, weil sie eben von
der Wärmeentwicklung durch den Schmelzmaskeint abhängen.
Es sei nun Ihnen meine Grünsätze freundlich beistehend, und
die Vortheile von gegenseitiger Wirksamkeit, so könnten die
sinnlichst davon Prof. Mach für die Vortheile intracorporal
dieser festzustellen die entsprechenden Mittel um die fest-
stimmung dieser Lösung zu erlangen. Es schätze die folgenden
Mischungsverhältnisse auf ca $\frac{1}{8}$ derjenigen welche bei der
Bildung des Ammoniums frei sind, sofern die unterhalten Gase
genügend Druck u. Temp. haben. Bei minderen Druck sind
höherer Temp. (also geringere Polarisation) nöthig die
Mischungsverhältnisse sind, also in der Festsetzungszellen mehr
Ammonium abgetrieben werden.

Vorrecht bin ich aber sehr begierig sein sich die Polarisation
sich mit Silberalkalibromiden stellt, denn davon hängt die
Lösung ab ob der II Hauptsatz nicht bei elektrischen Erscheinun-
gen gültig ist, und bitte daher nochmals um freundl.
Ihre Bemerkung des bezüglichen Ursprunges
In ungenügender Lösung sind eine baldige
Entscheidung zu erlangen ist mit herzlichsten Grüßen
Ihr ergebenster Schüler

P.S. Wenn Herr Prof. im Beirath von
Poggendorff's Analen sind, so würden
im Vorbericht des fünften Material
finden (citire in Willner a. a. l.)

18¹¹/584

Wald

Chemiker d. Z. in Hermsdorf bei
Waldenburg, Preuss. Schlesien.

Darum will ich in noch etwas näher begründen.
Das betrachtete Vorgang bei der Verdampfung des
Wassers bei einer bestimmten ^{ab.} Temp. = T . Das Disgregations-
Verhältnis zwischen Wasser und Dampf beträgt Z , so ist
die Wärmetönung $Q = T Z$. Diese Wärme ist nötig
wenn die Verdampfung in umkehrbarer Weise statt-
finden soll, wobei also z.B. in einem ^{Cylinder} ~~zylinderischen~~ Kolben
auf dem Wasser ein gerade richtig belasteter Kolben
sich befindet und während der Verdampfung ~~er~~
auf Kosten der zugeführten Wärme arbeiten würde.
Geben wir sofort Druck aus und den Kopf des
Kolben, so daß über dem Wasser ein leerer Raum
entsteht, und lassen dann rasch verdampfen, so
benötigen wir weniger Wärme - sind aber dafür
auf nicht imstande die Vorgang umzukehren.
Lassen wir ~~das~~ ^{den Dampf} Wasser zum condensieren, so erhalten
wir auf die vorher erwähnte Arbeit der umgekehrten
Kraft als Wärme - die Entropie ist erhalten. Bei der
Condensation selbst können wir mehr Wärme erhalten
als das obige Q wenn wir den Kolben rascher
bewegen als wenn die Condensation fortgesetzt,
oder wenn wir den Kolben rascher ~~er~~, während der
Vorgang natürlich auf nicht umkehrbar wird, gerade so wie
vorhin bemerkt wurde.

Das Beispiel ist im zweiten Falle insofern für das
Folgende nicht ganz zureichend, als bei der Condensa-
tion, welche Energie producirt, nicht ~~ein~~ ein bestimmter Coëfficient
zurückgeführt werden muß, nicht aber abgeleitet werden
kann, ob dürfte aber genügen um zu zeigen
daß gewisse verschwandene Coëfficienten nicht der
inversenproportionalen II Hauptsatz sind.

Und nun zur Sache: Wenn sich H_2 und O verbinden
so wird natürlich statt einer Disgregationsänderung
stattfinden, davon Größe abhängt von der Temperatur
des Gase. Mit Hilfe der Dissociationstemperatur könnte
es bewiesen daß ab statt einer Maximierung der
Disgregation ist, aber es ist ja dies ungenügend;
dieser muß bei dieser Verbindung ein sehr Drucke
und der Temp. abhängiger Teil der entwickelten
Energie als Wärme zum Verschmelzen kommen, und
nicht der Rest derselben kann als galvan. Strom
lösungen zu setzen, Müfflers darüber etc: Folglich
kann nicht dieser Rest als elektromotorische Kraft
verschmelzen. Dieser ist der Dampfdruck (Wüllner II,
963-964, 966) welcher befreit die ganze chem. Energie
verschmelzen als elektr. Kraft und also falsch —
oder der zweite Hauptsatz ist nicht richtig. f.

Hermsdorf, am 6. Mai 1884.

Hochverehrter Herr Professor!

Schon wieder bin ich im Begriffe Ihren Beistand in einer wissenschaftlichen Frage in Anspruch zu nehmen, aber nota bene diesmal nicht so übereilt wie früher.

Ich habe durch Anwendung des II. Hauptsatzes der Wärmelehre auf elektrolitische Vorgänge gefunden, dass z. B. die Zersetzung des Wassers unmöglich durch den Strom allein besorgt werden kann, dass vielmehr auch Wärme gebunden werden muss, so wie das umgekehrt in einer Gasbatterie oder Polarisationsbatterie nicht alle entwickelte ~~Wärme~~ Energie zur Bildung des galv. Stromes verwendet werden kann, sondern dass ein Teil dieser Energie direkt in Wärme übergehen muss.

Diese Wärmeabsorbtion oder Abgabe müsste neben der, durch den Widerstand bedingten Wärmeentwicklung einhergehen, und wohl von ihr verdeckt werden.

Der Beweis ist ziemlich einfach: der II. Hauptsatz kann auch so interpretiert werden, dass man sagt, bei einem umkehrbaren Vorgang sei die Wärmetönung gleich dem Produkte aus der abs. Temp. in die stattfindende Disgregationsänderung (Clausius). Ist nun die bezügliche Energieentwicklung dieser Wärmemenge nicht gerade gleich, so muss entweder Energie in irgend einer Form hinzugeführt werden um den Abgang zu decken, oder abgeleitet werden, um den Überschuss zu entfernen. Die Energieentwicklung bei irgend einem Vorgang wird diktiert vom I. Hauptsatz; der II. te bestimmt wieviel von dieser Energie in Wärme umgesetzt werden muss; der Rest \pm kann in Wärme übergehen (nicht umkehrbarer Prozess), aber er muss nicht. Ich habe stets Energie produzierende Vorgänge im Auge; bei consumirenden bestimmt der II. Hauptsatz wieviel als Wärme zugeführt werden muss, damit der Prozess umkehrbar sei; wird weniger Energie in Form von Wärme zugeführt als nötig, wird also ein Teil der Wärme ersetzt durch eine andere Kraft, dann ist der Prozess eben nicht umkehrbar. Diese Ausführungen weichen in der Form von den landläufigen Auseinandersetzungen etwas ab, darum will ich sie noch etwas näher begründen.

Der betrachtete Vorgang sei die Verdampfung des Wassers bei einer bestimmten abs. Temp. = T . Der Disgregations Unterschied zwischen Wasser und Dampf betrage Z so ist die Wärmetönung $Q = T Z$. So viel Wärme ist nötig, wenn die Verdampfung in umkehrbarer Weise stattfinden soll, wobei also z. B. in einem Zylinder auf dem Wasser ein gerade richtig belasteter Kolben sich befände und während der Verdampfung auf

5. (F. Wald an J. Richter)

Kosten der zugeführten Wärme gehoben würde. Heben wir vorerst durch eine andere Kraft den Kolben, so dass über dem Wasser ein leerer Raum entsteht, und lassen dann erst verdampfen, so brauchen wir weniger Wärme - sind aber dafür auch nicht im Stande den Vorgang umzukehren. Bringen wir den Dampf zum kondensieren, so erhalten wir auch die vorher aufgewendete Arbeit der äusseren Kraft als Wärme - die Entropie ist gestiegen. Bei der Kondensation selbst können wir mehr Wärme erhalten als das obige & wenn wir den Kolben rascher herunterdrücken als die Kondensation vortschreitet, oder wenn wir den Kolben reiben etc; wodurch der Vorgang natürlich auch nicht umkehrbar wird, gerade so wie vorher behauptet würde.

Das Beispiel ist im zweiten Falle insofern für das Folgende nicht ganz zutreffend, als bei der Kondensation, welche Energie produziert, auch äussere Arbeit zugeführt werden muss, nicht aber abgeleitet werden kann; es dürfte aber genügen, um zu zeigen, dass meine vorstehenden Ausführungen nur der unverfälschte II. Hauptsatz sind.

Und nun zur Sache: Wenn sich H_2 und O verbinden, so wird natürlich stets eine Disgregationsänderung stattfinden, deren Grösse abhängt von der Spannung der Gase. Mit Hilfe der Dissoziationstemperatur könnte ich beweisen, dass es stets eine Verminderung der Disgregation ist, aber ist ja dies augenscheinlich; daher muss bei dieser Verbindung ein vom Drucke und der Temp. abhängiger Teil der entwickelten Energie als Wärme zum Vorschein kommen, und nur der Rest derselben kann als galvan. Strom Lösungen zersetzen, Maschinen treiben u.s.w.: folglich kann nur dieser Rest als elektromotorische Kraft erscheinen. Daher ist der Thomsonsche Satz (Wüllner IV. 963-964, 966) welcher behauptet die ganze chem Energie erscheine als elektromot. Kraft ist also falsch - oder der zweite Hauptsatz ist nicht richtig.

Dies ist gewiss ein bemerkenswertes Resultat, an dessen Richtigkeit ich keinen Zweifel hege. An diesem Dilemma muss einer von den beiden Sätzen kaput gehen.

Den II. Hauptsatz als richtig vorausgesetzt ergibt sich aus meinen Ausführungen, dass die elektromotorische Kraft einer Gasbatterie von H_2 und O mit dem Drucke variieren muss++/ Nach Wüllner IV 633 ist die elektromot. Kraft einer Gasbatterie gleich der elektromotorischen Kraft der Polarisation (scheint auch ohne weiteres aus dem I Hauptsatz zu folgen), und letztere ist (ibid.) wirklich vom Drucke abhängig.

(Auch Seite 630 u. 631.)

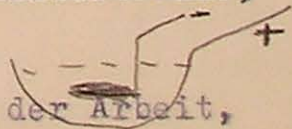
Die elektromot. Kraft einer Batterie hängt aber auch vom Materiale der Pole ab (508-509) ebenso die der Polarisation (631), das passt aber wieder nicht zum II. Hauptsatz, sofern die Pole nicht angegriffen werden wie z. B. Silber und Platin. Nach 509 soll die elektrom. Kraft mit Silberplatten den 20-ten Teil (0.0449) derjenigen mit Platinblechen betragen, wovon ich nie etwas gelesen habe.

Zur Wasserzersetzung muss die elektrom. Kr. der Kette grösser sein als die der Polarisation. Bei Platinelektroden reicht ein Daniell-Element nicht, es müssen zwei hintereinander, oder doch ein Grove oder Bunsen genommen werden. Mit Silberelektroden müsste dann ein Daniel weitaus hinreichen, und in der Zersetzungszelle eine energische Wärmeabsorption den Abgang an Kraft decken. Ja es müsste eine Gasbatterie mit H_2 und O_2 und Platinblechen nach Grove oder Beetz (Wüllner Seite 403, 507)

Wasser zersetzen können, wenn Silberbleche als Elektroden angewendet würden. Nach dem elektrolytischen Gesetz würde in der Gasbatterie ebensoviel H_2O gebildet als in der Zersetzungszelle zerlegt: Würde man die Gase H_2 und O_2 an die bezügliche Platinbleche führen, so nehme der Gasvorrath kein Ende, der Strom würde ewig zirkulieren und könnte eine Maschine treiben. Ohne dauernde Disgregationsänderung und ohne Übergang von Wärme höherer Tem. in Wärme nieder. Temp. würde fortsährend in der Zersetzungszelle Wärme absorbiert und in Arbeit umgesetzt, und das ist nach dem II. Hauptsatz unmöglich.

Es wäre also vor Allem zu versuchen ob ein Daniel in Stande ist angesäuertes Wasser dauernd zu zersetzen, wenn Silberelektroden verwendet werden. Da ich hier von allen Mitteln entlöst bin, so bitte ich Sie diesen Versuch auszuführen. Zwei Silbermünzen könnten die Elektroden geben; wollten Sie dieselben auch paraell und recht an einander stellen, so wäre auch der Widerstand möglichst gering. Falls die Zersetzung eintritt, und längere Zeit, resp. während der ganzen Stromdauer anhält, so müsste konstatiert werden, das dasselbe Element in einem gewöhnlichen Voltmeter mit Platinelektroden keine Zersetzung hervorruft, und endlich könnte versucht werden, im ersteren Falle eine eventuelle Temperaturabnahme zu beobachten. Vielleicht hat Herr Prof. Reichel eine Silberschale, die sich als die eine Elektrode vorzüglich eignen würde.

Der Thomsonsche Satz ist der nackte Satz von der Erhaltung der Arbeit, jedoch unter der Voraussetzung, dass in ganzem Schliessungskreise keine Wärmeentwicklung oder Wärme-Absorption stattfindet, ausser der Wärmeentwicklung, die vom Widerstand und der Stromstärke nach ~~dem~~ Joules' Gesetz bestimmt wird. Da die Richtigkeit dieser Voraussetzung bisher



5 . (F.Wald an J.Richter).

nicht erwiesen wurde, si ist auch die ganze Beweisführung in z.B. Wüllner hinfällig.

Es dürfte aber gar nicht leicht sein, de experimentellen Beweis derartiger Wärmetönungen zu bringen, weil sie eben von der Wärme~~entwickelung~~entwicklung durch den Strom maskiert würden. Erscheinen Ihnen meine Gründe hinreichend triffig, und die Sache von genügender Wichtigkeit, so könnten Sie vielleicht Herrn Prof. Mach für die Sache interessieren. Dieser hat jedenfalls die entsprechenden Mittel, um die Entscheidung dieser Frage zu versuchen. Ich schätze die fragliche Wärmetönung auf ca. 1/8 derjenigen, ~~die~~ welche bei der Bildung des Wassers frei wird, sofern die entwickelten Gase gewöhnlichen Druck und Temperatur haben. Bei niederem Druck und höherer Temp. (also geringerer Polarisation) würde die Wärmetönung steigen, also in der Zersetzungszelle mehr Wärme absorbiert werden. Vorerst bin ich aber sehr begierig, wie sich die Polarisation mit Silber-
elektroden stellt, denn davon hängt die Frage ab, ob der II. Hauptsatz auch bei elektrischen Erscheinungen giltig ist, und bitte daher nochmals um freundliche Vornahme des bezüglichen Versuches.

In angenehmer Hoffnung auf eine baldige Antwort verbleibe ich mit höflichsten Grüßen

Ihr ergebenster Schüller

F.Wald

Chemiker, d.Z. in Hermsdorf bei Waldenburg, Pr. S.

P.S. Sofern Herr Prof. im Besitze von Poggendorfs Annalen sind, so würden Sie daselbst das schönste Material finden (Citate in Wüllner a.a.O.)

+/ natürlich sofern ein Rest vorhanden ist; ist die Energieentwicklung zu klein, so muss ~~Energie~~ von Aussen Energie in anderer Form als Wärme zugeführt werden.

++/ Weil dadurch der Disgregationunterschied zwischen Gas und Wasser geändert wird.

6.

Gray, 19/5. 84.

7. Richter an F. Wald, Chemiker d.R.

Hausdorf
bei Waldenburg.
(Preuss. Schlesien).

L. F.!

Zur Ausführung des Versuches ist mehr Vor-
berereitung nötig als es den Anschein hat.
Es ist an sich interessant, ob es aber für
die eigentlich angeregte Frage so entscheidend
ist, wäre vielleicht nicht angemacht. Die
Folgerung, die man aus dem Helmholtz-
Thomson'schen Satze zieht, ist doch nur,
dass die chemische Energie der Elemente
proport. ihrer elektromotorischen Kraft
ist und daher etwa als Mass der letzteren
gelten kann. Können Sie das Buch von
Müller - Pfundler halbhaft werden, so
lesen Sie die Betrachtungen IV. S. 431-447
sie bieten manches einschlägige.

zu aufrechtzuerhalten

R

6

29. 5. 84



CORRESPONDENZ-KARTE.

KORESPONDENČNÍ LÍSTEK.



S. Sa Herrn Franz Walz

Chemikers

(Preuss. Schlesien)

$\frac{1}{3}$ in v

Hermisdorf
bei Waltenburg

XXX 12

(Böhm.)

Tray 19/5 84.

L. F.! Um auf Ihre l. Schr. wenigstens ein vorläufiges Lebenszeichen von mir zu geben, benütze ich eine Postkarte - Das zufallt nicht, dass mich Ihre Briefe in mir in einer Zeit angebrachter Thätigkeit treffen - Durch die 3 Wochen, welche allem vorangingen und während dieser Feiertage selbst habe ich manche Stunden zur Disposition. Ich fürchte, es werden nun die Pfingstferien herankommen müssen, ehe ich zur Ausfertigung des von Ihnen gewünschten Versuches kamme, der aus Gründen, welche ich Ihnen später ein gehendes mittheilen werde, mehr Vorbereitung bedarf, als es den Anschein hat. Jedemfalls geht ich davon, sobald es mir halbwegs möglich ist. Es ist mir nicht uninteressant ob es aber für die eigentliche angelegte Frage so entscheidend ist, wird vielleicht doch nicht so ausgemacht. Die Behauptung, die man aus dem Helmholtz-Thomson'schen Satze zieht, ist doch nur, dass die chemische Energie des Elements proport. ihrer elektrostat. Kraft ist und dass erstere als Maß der letzteren gelten kann können die Sie auch von Müller-Plancher hergeleitet werden, so lesen Sie die Beobachtungen IV S 437-447 - sie bilden manches einschlägige.

Vorläufig, mit herzlichem Gruss Ihre
autographisch B 3

J. Richter an F. Wald 30.5! 1884.

L.F.!

Um Ihnen wenigstens rasch als möglich Nachricht über das vorgenommene Experiment u. dessen Erfolg zu geben, teile ich Ihnen mit, dass ich den einen Teil des Versuches schon vor einiger Zeit machte. Ich schaltete in den Stromkreis eines einfachen Daniellschen Elementes unseren Hoffmannschen Wasserzersetzungsapparat mit Pt-Elektroden ein und erhielt unter Anwendung stark angesäuerten Wassers (ca $1/4$ Schwefelsäure und $3/4$ Wasser) in $1/2$ Stunde ca 0.4 cm^3 Knallgas. An unseren Tangentenboussole erzeugte der Strom einen dauernden Ausschlag von 30° . Dies diente nur zur Controlle, ob die Stromstärke bei dem 2. heute vorgenommenen Versuch dieselbe sei. Ich erhielt wieder den Ausschlag von 30° u. wendete dann 2 Silbermünzen (20.00 Stücke) als Elektroden an. Leider liess sich kein Arrangement finden, welches dabei gestattet hätte die Gase aufzufangen und so kam ich nur konstatieren, dass die Gasentwicklung entschieden auf den Silberelektroden auftrat als an denen aus Pt und nach $5/4$ Stunden, wo ich den Versuch wieder unterbrach, noch eben so lebhaft war, als am Anfange.

Dies zur vorl. Notiz.

Mit herzlichem Gruss

J.R.

L.F.! Um Ihnen wenigstens rasch als möglich Nachricht über das vorgenommene Experiment u. dessen Erfolg zu geben, theilwähnen mit, dass ich den einen Teil des Versuches schon vor einiger Zeit machte. Ich schaltete in den Stromkreis eines einfachen Daniellschen Elementes unseren Hoffmannschen Wasserzersetzungsapparat mit Pt-Elektroden ein und erhielt unter Anwendung stark angesäuerten Wassers (ca $1/4$ Schwefelsäure und $3/4$ Wasser) in $1/2$ Stunde ca 0.4 cm^3 Knallgas. An unsere Hoffmannschen Tangentenboussole gab erzeugte der Strom einen dauernden Ausschlag von 30° . Dies diente nur zur Controlle, ob die Stromstärke bei dem 2. heute vorgenommenen Versuche dieselbe sei. Ich erhielt wieder den Ausschlag von 30° u. wendete dann 2 Silbermünzen (20.00 Stücke) als Elektroden an. Leider liess sich kein Arrangement finden, welches dabei gestattet hätte die Gase aufzufangen und so kam ich nur konstatieren, dass die Gasentwicklung entschieden auf den Silberelektroden auftrat als an denen aus Pt und nach $5/4$ Stunden, wo ich den Versuch wieder unterbrach, noch eben so lebhaft war als am Anfange. Dies zur vorläufigen Notiz. Mit herzlichem Gruss Ihr aufrichtiger J.R.

Prag 30/584 x x x 14

L. F.! Ihre Ihnen wenigstens so rasch als möglich Nachricht über das vorgenannte
Experiment u. dessen Erfolg zu geben, thätlich Ihre mit, dass ich Sie
einen Theil des Versuchs schon vor einigen Zeit machte. Ich schaltete in den
Stromkreis eines einfachen Daniell'schen Elements meinen Haffmann'schen Wasser-
zerlegungsapparat mit Platinroden ein und erhielt unter Anwendung
stark angesäuerten Wassers (ca $\frac{1}{4}$ Schwefels. und $\frac{3}{4}$ Wasser) in $\frac{1}{2}$ Stunde ca
0.4 cm³ Knallgas. An meiner Weber'schen Tangentialbrennspole gab ergrünste Sir
Strom einen saueren Ausschlag von 30°. Dies dient mir zur Controle, ob die
Stromstärke bei dem 2. heute vorgenommenen Versuche dieselbe sei. Ich erhielt
wieder den Ausschlag von 30° u. wendete Sam. 2 Silberroden (200 Stück) als
Electroden an. Leider ließ sich kein Stromquantum finden, welches Wasser zerlegt
hätte, die Gase aufzufangen und so kann ich nur constatiren, dass die Gas-
entwicklung entweder lebhafter am dem Silberroden auftrat als an dem
aus Pl. nur nach $\frac{5}{4}$ Stunden, wo ich den Versuch wieder unterbroch, noch eben so
lebhaft war als am Anfang. Dies zur vorläufigen Notiz. Mit herzlichem Gruß
Ihr aufrichtiges
J. H.

Prag 30/584

XXX 14



7

30.5

PRAG

CORRESPONDENZ-KARTE.

KORESPONDENČNÍ LÍSTEK.

S. Wohlgeb. Herr Franz Walz
Chemnitz

/Preuss. Schlesien/

in
v

Herrnsdorf
bei Waldenburg