Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn V. Czepinski:

„Einige Messungen an Gasketten.“¹

Von

EMIL BOSE.

Ich möchte mir erlauben, mit einigen kurzen Bemerkungen an die Arbeit des Herrn VINCENT CZEPINSKI „Einige Messungen über Gasketten“² anzuknüpfen, um zugleich einige unwesentliche Mißverständnisse in der Auffassung meiner diesbezüglichen Arbeiten richtig zu stellen. Es ist als eine sehr erfreuliche Thatsache zu betrachten, daß wir jetzt drei sehr weitgehend übereinstimmende Angaben haben,³ welche bestätigen, daß der normale Wert der Wasserstoff-Sauerstoffkette jedenfalls erheblich höher liegt als bisher angenommen wurde, nämlich nicht bei 1.08, sondern sicher über 1.12 Volt bei 25°. Diese drei übereinstimmenden Werte von WILSMORE, CZEPINSKI und mir selbst sind erreicht durch Einstellung der Gaskette vom Nullwert aus, d. h. auf dem Wege steigender elektromotorischer Kräfte. Sie sind demnach, da der Vorgang zeitlich langsam verläuft, als untere Grenzwerte anzusprechen. Es lag nahe, nun auch den Versuch zur Erreichung einer oberen Grenze zu machen; ich habe denselben ausgeführt und als oberen Grenzwert 1.154 Volt bei 25° angegeben; dazu ist zu bemerken, daß diesem Werte natürlich nicht dieselbe Genauigkeit zugemessen

¹ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 1.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 701; **38** (1901), 1; *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), 673 u. 817.

³ WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* **35** (1900), 291.

werden darf, auf die der jetzt von drei Seiten gleichmäÙsig erreichte untere Grenzwert Anspruch hat. Dementsprechend ist es sehr wohl möglich, daß der wahre Wert, welcher der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette bei 25° zukommt, dem unteren Grenzwerte erheblich näher liegt als dem oberen von mir gefundenen, und es ist daher mein Verfahren der Mittelbildung aus dem von mir erreichten unteren und oberen Grenzwert nur als ein rohes Mittel zu betrachten, um eine erste Annäherung an den wahren Wert zu erzielen.

In diesem Sinne möchte ich den Hinweis des Herrn CZEPINSKI auf meinen oberen Grenzwert, welchen derselbe freundlicherweise seiner Arbeit voranstellt, abschwächen.

Weiterhin muß ich aber auf ein kleines Mißverständnis hinweisen, welches Herrn CZEPINSKI in der Auffassung meiner Anschauungen untergelaufen ist. Herr CZEPINSKI schreibt: „BOSE sieht in diesen hohen Werten der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette nicht die freie Bildungsenergie des Wassers, sondern vielmehr die Änderung der freien Energie bei einem komplizierteren Vorgange.“ Die Sache liegt aber gerade entgegengesetzt, denn ich habe ausdrücklich an meinen Mittelwert zwischen oberer und unterer Grenze

$$E_{25}^{760} = 1.1392 \pm 0.0150 \text{ Volt}$$

die Bemerkung geknüpft,¹ daß von den der Bildungswärme einer Gramm-Molekel Wasser entsprechenden 67510 cal., demnach 52654 ± 693 cal. frei verwandelbar sind, d. h. daß die freie Bildungsenergie des Wassers diesen Wert von rund 52600 cal. besitzt. Ebenso deutlich habe ich mich an anderer Stelle ausgesprochen.² Was die Nebenreaktionen betrifft, auf welche sowohl WILSMORE's wie meine Resultate hinweisen, so hat man nur anzunehmen, daß dieselben sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtes abspielen und daß nach Erreichung des Gleichgewichtes die Gaskette lediglich arbeitet unter Verbrauch der reinen Gase Wasserstoff und Sauerstoff, da die Gleichgewichtskonzentration der durch Nebenreaktionen irgend welcher Art entstandenen Produkte überhaupt nicht mehr geändert wird.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 13.

² *Ebendas.* **34** (1900), 742 f.

Ich wollte lediglich auf dieses kleine Mißverständnis hinweisen, um nicht in den Verdacht zu kommen, daß ich die Gaskette für ein irreversibles Element halte, nachdem ich gerade auch durch frühere Versuche,¹ wie ich glaube, streng nachgewiesen habe, daß die Wasserstoff-Sauerstoffkette auch bei den hohen Werten vollkommen reversibel arbeitet. Welcher Art die Nebenreaktionen sind, welche die langsame Einstellung des Gleichgewichtszustandes veranlassen, darüber dürften erst sehr eingehende Untersuchungen Auskunft geben können.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), 674.

Göttingen, physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1902.