

Zeitschrift für Instrumentenkunde.

Redaktions-Kuratorium:

Geh. Reg.-R. Prof. Dr. H. Landolt,
Vorsitzender.

H. Haensch,
Beisitzer.

Direktor Dr. L. Loewenherz,
Schriftführer.

Redaktion: Dr. A. Westphal in Berlin.

XII. Jahrgang.

April 1892.

Viertes Heft.

Beiträge zur Kenntniss der elektromotorischen Kraft des Clark'schen Normalelementes.

Von

Dr. K. Kahle in Charlottenburg.

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I.

Die Messungen der Spannung und Stärke elektrischer Ströme werden in der Technik gewöhnlich auf voltametrische Bestimmungen der Stromstärke zurückgeführt. Letztere sind jedoch sehr zeitraubend und erfordern gute Einrichtungen, wenn man zu zuverlässigen Ergebnissen gelangen will. Ein ungleich einfacherer Weg bietet sich, wenn man Normalelemente benutzt und mit der elektromotorischen Kraft derselben die zu messenden Spannungen und die Spannungsverluste, welche die zu messenden Ströme in bekannten Widerständen erleiden, vergleicht. Dieses Verfahren besitzt dabei zum mindesten dieselbe Genauigkeit wie eine unter ungünstigen Verhältnissen ausgeführte voltametrische Bestimmung der Spannung und Stromstärke, da die elektromotorische Kraft guter Normalelemente auf 0,001 ihres Betrages bekannt ist und bei vorsichtiger Behandlung der Elemente für lange Zeit denselben Werth beibehält. Als das zuverlässigste und am meisten untersuchte unter den Normalelementen muss das Clark'sche Quecksilbersulfatelement gelten. In der Reichsanstalt werden schon seit Jahren sämtliche Messungen der Stromstärke und Spannung auf die elektromotorische Kraft dieses Elementes zurückgeführt. Es ist hier demselben seit jeher grosse Aufmerksamkeit zugewandt worden, und es wurden Aenderungen an seiner Form vorgenommen, die es zum Versand geeignet und in seinen Eigenschaften beständiger machen sollten. Bei dieser im Wesentlichen von Herrn Dr. Feussner unter Verwerthung von vorwiegend englischen Erfahrungen zusammengestellten Form ist einmal ein gebogener Zinkstab verwendet, dessen vertikaler Theil durch ein Glasrohr abgeschlossen ist, und dessen horizontaler Theil allein mit dem Zinksulfat in Berührung tritt und von Krystallen überdeckt ist; zum anderen enthält das Element eine Thonzelle, welche ein amalgamirtes Platinblech als positive Elektrode und das diese umgebende Quecksilberoxydulsulfat einschliesst. Die Vortheile dieser Anordnung liegen darin, dass das Zink stets mit konzentrirter Lösung in Berührung steht, und dass ein Uebertreten von Zink zum Quecksilber ausgeschlossen ist. Bei den so hergestellten Elementen zeigten sich jedoch bisweilen Abweichungen der elektromotorischen Kraft vom normalen Werth, die in einigen Fällen 0,001 desselben überschritten. Eine Unsicherheit in der Bestimmung der Spannungen und Stromstärken von 0,001 ihres Werthes ist indess für die Zwecke der Technik nicht bedenklich und dürfte bei voltametrischen Messungen, wenn sie nicht mit grosser Sorgfalt angestellt werden, stets vorhanden sein.

Um in dem Clark'schen Elemente ein Normal für die Spannung zu schaffen, kommt es darauf an, die Ursachen dieser Abweichungen zu finden und zu beseitigen. Man vermuthete, dass sie ihren Grund in Verunreinigungen der bei der Zusammensetzung der Elemente benutzten Chemikalien haben, und schritt daher zu einer Untersuchung des Einflusses derselben auf die elektromotorische Kraft des Elementes. Dieselbe ist allerdings noch nicht in allen Theilen abgeschlossen, jedoch soweit vorgeschritten, dass über die Einwirkung dieser Verunreinigungen, soweit sie sich in der ersten Zeit nach der Zusammensetzung der Elemente geltend machen, berichtet werden kann.

Um eine systematische Untersuchung der einzelnen Theile des Elementes durchführen zu können, wurde wegen ihrer leichten Herstellbarkeit diejenige Form gewählt, welche zuerst von Lord Rayleigh¹⁾ angegeben und als H-Form bezeichnet wurde. Die nebenstehende Figur 1 stellt etwa in $\frac{1}{8}$ der natürlichen Grösse ein solches Element dar, das in der unten näher zu beschreibenden Weise gefüllt ist. Das Gefäss desselben besteht aus zwei unten verschlossenen vertikalen Glasröhren, welche durch eine engere, horizontale Röhre verbunden sind. In den Böden der vertikalen Röhren sind Platindrähte eingeschmolzen, die als Zuleitungen dienen. Derartige Gefässe sind von Alb. Geissler Ww. in Berlin zu beziehen.

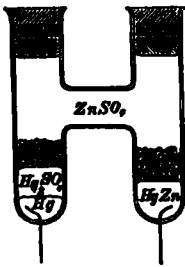


Fig. 1.

Gewöhnlich wurden die Elemente in folgender Weise zusammengesetzt. In den einen der beiden vertikalen Schenkel wurde destillirtes Quecksilber, in den anderen ein Amalgam gefüllt, welches aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen Zink bestand. Das Amalgam ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; es wurde heiss eingefüllt und erstarrte auf dem Boden der Röhre. Sodann wurde das Quecksilber mit einer Paste überdeckt, welche durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilber und Zinksulfatkrystallen gewonnen war; die benutzten Krystalle waren mit konzentrirter Zinksulfatlösung angefeuchtet, sodass sie einen schwer flüssigen Brei bildeten. Das Amalgam und die Paste wurden vorsichtig eingefüllt, ohne dass eine Benetzung der Rohrwandungen stattfand. Hierauf wurden in beide Röhren einige Zinksulfatkrystalle gebracht, sodass sie die Paste und das Amalgam überdeckten, und sodann das Ganze mit konzentrirter Zinksulfatlösung überschüttet. Zum Verschlusse der Elemente wurde die Lösung in beiden Röhren mit einer Schicht heissen Paraffins übergossen, nach dessen Erkalten ein dünner Kork aufgesetzt und auf denselben eine harzige Masse in heissflüssigem Zustande geschüttet, welche von ihrem Verfertiger „Heylit“ genannt wird. Dieselbe legt sich nach dem Erkalten dicht an die Glaswandungen an und verhindert ein Austreten der Flüssigkeit. Die Paraffinschicht ist als vorläufiger Verschluss für das Element gewählt, weil zwischen Paraffin und Zinksulfat keine chemische Wirkung stattfindet; der Kork soll das Paraffin von dem heissen Harze trennen, da sonst jenes beim Einfüllen des letzteren schmelzen würde.

Das Hauptaugenmerk wurde bei der Füllung der Elemente auf die Reinheit des Zinkes und des Zinksulfates verwandt. Es ist zwar auch von höchster Wichtigkeit, dass das benutzte Quecksilber keine fremden Bestandtheile enthält, jedoch ist dasselbe leicht durch Destillation oder Elektrolyse in der nöthigen Reinheit zu beschaffen. Das im Handel käufliche Quecksilberoxydulsulfat weist ausser geringen

¹⁾ *Phil. Trans.* 175. S. 411. (1884.)

Spuren freier Säure keine Verunreinigungen auf; für die Herstellung der Elemente wurde es von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das benutzte Zink wurde im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt elektrolytisch gewonnen. Das Zinksulfat wurde gleichfalls von Kahlbaum bezogen; es enthält meistens noch freie Säure und Eisensulfat. Um dasselbe zu reinigen, kann man es solange mit reinem Zink kochen, bis sich aus der kalten Lösung ein weisser Niederschlag von Zinkoxydhydrat absetzt. Bei diesem Verfahren wird auch das etwa beigemengte Eisensulfat in Eisenoxydhydrat verwandelt und fällt als gelbbrauner Niederschlag heraus. Die abfiltrirte Lösung besitzt die nöthige Reinheit für die Herstellung der Elemente. Das zur Füllung der hier untersuchten Elemente benutzte Zinksulfat ist von Herrn Dr. Mylius nach einem neuen, noch von ihm zu beschreibenden Verfahren von fremden Bestandtheilen gereinigt. An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, dass die Herren Dr. Mylius, Dr. Foerster und Dr. Fromm in allen chemischen Fragen diese Untersuchungen durch Rath und That wesentlich gefördert haben.

Zunächst wurde eine Reihe von Elementen mit möglichst reinen Chemikalien hergestellt und daneben eine Anzahl, in welchen das Zink oder das Zinksulfat durch geeignete Beimengungen verunreinigt waren. In Tafel 1 (a. S. 120) soll eine Uebersicht über diese verschiedenen Elemente und ihre besonderen Eigenthümlichkeiten gegeben werden.

Die elektromotorische Kraft der auf diese Weise hergestellten Elemente wurde mit derjenigen einer Reihe älterer Elemente mit Thonzellen verglichen, welche hier zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien zusammengesetzt waren. Die letzteren Elemente wurden wieder ständig unter einander verglichen. Da das Verhältniss der elektromotorischen Kräfte der einzelnen dieser Elemente zu einander nur äusserst geringen Schwankungen unterworfen war, die stets unter 0,0001 blieben, so ist anzunehmen, dass sich während der Dauer der Untersuchung auch der absolute Werth der elektromotorischen Kraft nicht verändert hat. Die Vergleichung wurde im Wesentlichen nach dem Poggendorff'schen Kompensationsverfahren ausgeführt; die Versuchsanordnung wird durch die beistehende Figur 2 dargestellt. Die folgenden Bemerkungen mögen zur Erläuterung derselben dienen.

Ein Akkumulator A ist dauernd durch drei hintereinander geschaltete Widerstände geschlossen. Der erste derselben ist ein Dosenwiderstand D von 10 *Ohm* aus Mangan-Nickel-Kupfer, der zweite ein ausgespannter Nickelindraht M von 1 *m* Länge und etwa 0,134 *Ohm* Widerstand und der dritte ein in beliebig kleinen Abstufungen regulirbarer Widerstand R . Auf dem Messdraht ist ein Gleitkontakt verschiebbar, dessen Abstand von dem einen Ende des Drahtes auf einer unter demselben angebrachten Millimetertheilung abgelesen werden kann. Der Gleitkontakt führt zum Galvanometer G , welches mit einem Umschalter U verbunden ist. U wiederum ist mit demjenigen Ende der Widerstandsdose D verbunden, das nicht am Messdraht anliegt. Je nach der Stellung der Wippe des Umschalters kann das eine oder das andere der zu vergleichenden Elemente, E_1 und E_2 , in diesen Stromkreis eingeschaltet werden. Dem Galvanometer vorgeschaltet ist

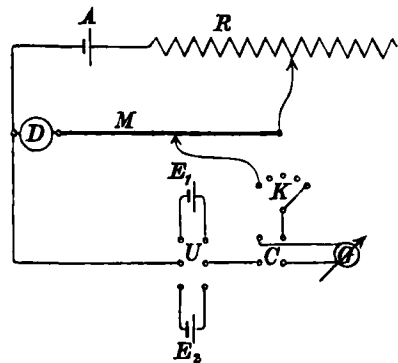


Fig. 2.

T a f e l 1.

Bezeichnung der Elemente	Tag der Herstellung der Elemente	Zusammensetzung des Zinkamalgams	Behandlung der Zinksulfatlösung	Sonstige Bemerkungen.
Nr. 1	25. Nov. 1891	90 Hg + 10 Zn	Durch Kochen mit Zink gereinigt	Die Hg_2SO_4 -Paste enthält mehr Hg als gewöhnlich.
" 2	desgl.	desgl.	desgl.	
" 3	desgl.	desgl.	desgl.	Die Hg_2SO_4 -Paste wie bei Nr. 1.
" 4	23. Nov. 1891	desgl.	desgl.	
" 5	26. Nov. 1891	Stücke granulirten Zinks in Quecksilber	desgl.	
" 6	24. Nov. 1891	90 Hg + 10 Zn	desgl.	
" 7	desgl.	desgl.	desgl.	
" 8	5. Dez. 1891	desgl.	desgl.	
" 9	desgl.	desgl.	Nach der Methode des Herrn Dr. Mylius gereinigt	
" 10	7. Dez. 1891	desgl.	Ungereinigt	
" 11	desgl.	desgl.	desgl.	
" 12	11. Dez. 1891	desgl.	Nach der Methode des Herrn Dr. Mylius gereinigt	
" 13	desgl.	desgl.	desgl.	Die Hg_2SO_4 -Paste bedeckt beide Elektroden.
" 14	desgl.	desgl.	desgl.	
" 15	16. Dez. 1891	desgl.	desgl.	Das Amalgam enthält vermuthlich kein Mg.
" 16	desgl.	desgl.	99 Zn SO_4 + 1 Fe SO_4	
" 17	desgl.	desgl.	desgl.	
" 18	21. Dez. 1891	desgl.	Nach der Methode des Herrn Dr. Mylius gereinigt	
" 19	desgl.	desgl.	99 Zn SO_4 + 1 Mg SO_4	
" 20	desgl.	desgl.	desgl.	
" 21	desgl.	90 Hg + 9,9 Zn + 0,1 Mg	Nach der Methode des Herrn Dr. Mylius gereinigt	
" 22	desgl.	desgl.	desgl.	
" 23	9. Januar 1892	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 Mg	desgl.	
" 24	desgl.	desgl.	desgl.	
" 25	desgl.	desgl.	desgl.	
" 26	desgl.	desgl.	desgl.	
" 27	13. Januar 1892	92,8 Hg + 7,2 Zn	desgl.	Das Amalgam wurde durch elektrolytische Ueberführung von Zn in Hg gewonnen.
" 28	desgl.	desgl.	desgl.	
" 29	desgl.	90 Hg + 10 Zn (I. v. Kahlbaum)	desgl.	Amalgam frisch bereitet.
" 30	desgl.	desgl.	desgl.	
" 31	desgl.	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 Na	desgl.	
" 32	desgl.	desgl.	desgl.	
" 33	16. Januar 1892	90 Hg + 10 Zn (Zinkblech)	desgl.	
" 34	desgl.	desgl.	desgl.	
" 35	desgl.	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 Cl	desgl.	
" 36	desgl.	desgl.	desgl.	
" 37	7. Februar 1892	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 Fe	desgl.	
" 38	desgl.	desgl.	desgl.	
" 39	desgl.	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 Pb	desgl.	
" 40	desgl.	desgl.	desgl.	
" 41	desgl.	90 Hg + 9,5 Zn + 0,5 As	desgl.	
" 42	desgl.	desgl.	desgl.	
" 43	desgl.	92,8 Hg + 7,2 Zn (elektrolyt.)	desgl.	

ein Kommutator C und ferner, um die Empfindlichkeit des Galvanometers variiren zu können, ein Kurbelrheostat K .

Bei der Messung wird zunächst das eine der beiden Elemente eingeschaltet, der Schleifkontakt auf einen bestimmten Punkt der Skale eingestellt und durch Veränderung des Widerstandes R die Stromstärke im Kreise des Akkumulators so regulirt, dass beim Schliessen des abgezweigten Stromkreises das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt. Sodann wird das andere Element eingeschaltet und der Schleifkontakt so lange verschoben, bis der Galvanometerkreis wieder stromlos ist. Um festzustellen, dass sich während der Messung die Stromstärke im Akkumulatorkreise nicht geändert hat, wird nochmals das erste Element eingeschaltet; befindet sich der Schleifkontakt an derselben Stelle wie bei der ersten Messung, so darf beim Schliessen des abgezweigten Stromkreises in demselben kein Strom entstehen. Bezeichnet e_1 bezw. e_2 die elektromotorische Kraft der zu vergleichenden Elemente in Volt, n_1 bezw. n_2 die entsprechenden Abstände des Schleifkontakts von dem der Dose D zugekehrten Ende des Messdrahtes M in Millimetern, w den Widerstand der Dose und d denjenigen des Messdrahts in Ohm, dann gilt, wenn die oben aufgestellten Bedingungen erfüllt sind, die Formel:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{w + 0,001 n_1 d}{w + 0,001 n_2 d}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$e_1 - e_2 = \frac{0,001 (n_1 - n_2) \frac{d}{w}}{1 + 0,001 n_1 \frac{d}{w}} e_1.$$

Das Verhältniss d/w wurde zu 0,01337 bestimmt; die Temperatur der Widerstände d und w ist nicht weiter zu berücksichtigen, da eine Kenntniss der Differenz $e_1 - e_2$ auf 0,001 ihres Werthes für alle Fälle genügt; günstiger ist es noch, wenn beide Widerstände aus gleichem Material hergestellt werden.

Das benutzte Galvanometer war ein Thomson'sches und besass genügende Empfindlichkeit, um Differenzen zwischen den elektromotorischen Kräften der einzelnen Elemente von 0,000 01 Volt bequem messen zu können. In dem Stromkreise, welcher das Galvanometer und das zu untersuchende Element enthielt, traten keine thermoelektrischen Kräfte in Wirkung. Verschiedentlich wurde an Stelle des Elementes ein Draht eingefügt und, während der Akkumulatorstromkreis geöffnet war, der Galvanometerstromkreis kurz geschlossen; in keinem Falle zeigte das Galvanometer einen merklichen Ausschlag.

Grosse Sorgfalt wurde auf die Bestimmung der Temperatur der Elemente gelegt, da eine Aenderung derselben um 1° einer Aenderung der elektromotorischen Kraft um mehr als 0,001 Volt entspricht. Um von den Schwankungen der Zimmertemperatur unabhängig zu sein, wurden die zu untersuchenden Elemente und die Normale in einen Kasten mit doppelten Holzwänden gesetzt, der oben mit herausnehmbaren Glasfenstern versehen war. Die Zuleitungen zu den Elementen waren durch die Wandungen des Kastens nach Aussen geführt; die Thermometer konnten durch die Fenster abgelesen werden. Anfangs standen die Elemente frei in diesem Kasten, und es wurde als Temperatur derselben diejenige des umgebenden Luftraumes angenommen. Es zeigte sich jedoch im Laufe der Untersuchung, dass diese Anordnung für eine genaue Vergleichung der elektromotorischen Kräfte nicht genügt; die Elemente wurden daher später sammt den Normalen in Erdölbäder gestellt und als

Temperatur diejenige der letzteren gesetzt. Die Thermometer waren stets so angeordnet, dass sie ohne Beeinflussung der Temperatur der Bäder abgelesen werden konnten. Die Messungen lieferten seitdem wesentlich gleichmässige Ergebnisse.

Die in Tafel 2 mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf diejenigen Elemente, bei deren Zusammensetzung nur reine Chemikalien verwendet wurden. Die aufgeführten Elemente wurden, wie aus Tafel 1 zu ersehen, zu verschiedenen Zeiten hergestellt; in Bezug auf die Zusammensetzung des Amalgams weisen Nr. 5, 27, 28, 29 und 30 kleine Abweichungen gegen die übrigen auf. Nr. 5 enthält als negative Elektrode Stücke reinen granulirten Zinkes, welche durch Quecksilber unter sich und mit der Zuleitung verbunden sind. Das in Nr. 27 und 28 verwandte Amalgam ist dadurch gewonnen, dass man Zink durch Elektrolyse in das Quecksilber überführte. Hierbei diente ein von Kahlbaum als Zink I bezogener Zinkstab als Anode, reines Quecksilber als Kathode und reines Zinksulfat als Elektrolyt. Das so gewonnene Amalgam war gleichfalls fest, enthielt jedoch nur 7,2 Theile Zink auf 92,8 Theile Quecksilber. Das Amalgam in Nr. 29 und 30 ist durch Auflösung von 10 Theilen des Kahlbaum'schen Zink I in 90 Theilen Quecksilber gewonnen. Bezüglich der Zubereitung der Quecksilberoxydulsulfatpaste ist noch zu erwähnen, dass die Menge des dem Sulfat beigemengten Quecksilbers ziemlich willkürlich gewählt wurde. Man fügte soviel hinzu, dass die Paste nach dem Verreiben mit Quecksilberkügelchen durchsetzt war. Bei den Elementen Nr. 1, 2 und 5 war der Paste soviel Quecksilber beigemischt, dass sie nach längerem Reiben ein graues Aussehen erhielt.

In Tafel 2, welche die Ergebnisse dieser Messungen darstellt, sowie in den weiter unten eingefügten Tafeln 3, 4 und 5 ist für sämtliche Elemente die Abweichung ihrer elektromotorischen Kraft von derjenigen des Elementes Nr. 72 mit

Tafel 2.
Elemente mit reinen Chemikalien.

Tag der Beobachtung	Temperatur der Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt												
		Nr. 2	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 12	Nr. 15	Nr. 18	Nr. 27	Nr. 28	Nr. 29	Nr. 30
1891														
30. Dez.	15,4	—	+21	+17	+27	—	—	+19	+15	+17	—	—	—	—
31. „	15,5	—	+29	+21	+30	—	—	+27	+23	+30	—	—	—	—
1892														
2. Jan.	14,2	—	+25	+11	+30	—	—	+15	+11	—	—	—	—	—
4. „	15,6	—	+32	+21	+34	—	—	+25	+21	—	—	—	—	—
6. „	16,4	—	—	—	—	—	—	+25	—	+17	—	—	—	—
8. „	16,4	—	—	—	—	—	—	+25	—	+15	—	—	—	—
10. „	16,0	—	—	—	—	—	—	+21	—	+30	—	—	—	—
15. „	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—4	—4	—2	—2
18. „	13,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—6	—4	—10	—10
20. „	13,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+8	+4	+6	+6
22. „	13,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+8	+2	+6	+6
27. „	17,4	+15	—	—	—	+19	+6	—6	—	—	+13	+10	+13	+13
28. „	14,5	+25	—	—	—	+29	+19	+11	—	—	—	—	—	—
30. „	16,1	+17	—	—	—	+17	+21	+13	—	—	—	—	—	—
Mittel der Unterschiede:		+19	+26	+18	+30	+22	+15	+18	+18	+27	+4	+2	+3	+3

Thonzelle in hundertausendstel Volt mitgetheilt, und zwar ist die elektromotorische Kraft von Nr. 72 um diejenige der einzelnen H-Elemente vermindert worden. Die einer jeden Horizontalreihe vorangestellte Temperaturangabe bezieht sich sowohl auf Element Nr. 72 als auf die H-Elemente. Wenn auch nicht sämtliche Elemente unmittelbar mit Nr. 72 verglichen wurden, sondern zum Theil mit anderen Normalen von derselben Ausführung wie Nr. 72, so wurden diese letzteren doch in jedem Falle wieder an Nr. 72 angeschlossen, so dass eine leichte Berechnung den Unterschied der elektromotorischen Kraft des betreffenden Elements gegen diejenige von Nr. 72 ergab. Die letzte Stelle der mitgetheilten Zahlen besitzt nicht mehr volle Zuverlässigkeit, besonders wenn die Elemente nicht unmittelbar mit Element Nr. 72 verglichen wurden. Bei der Vergleichung von Elementen, die in getrennten Bädern stehen, muss man um die hunderttausendstel Volt angeben zu können, die Temperatur auf hundertstel Grade kennen und sicher sein, dass die Bäder in der Zeit vor der Beobachtung annähernd denselben Temperaturschwankungen unterworfen waren. Die letztere Stelle wurde dennoch mitgetheilt, um die Konstanz der Differenzen der elektromotorischen Kräfte der einzelnen H-Elemente, welche sich in demselben Bade, also auf gleicher Temperatur befanden, zu beweisen.

Tafel 2 enthält nur diejenigen Messungsergebnisse, welche man fand, als die Elemente in Erdölbädern standen. Für einen Theil der Elemente sind daher nur Zahlen mitgetheilt, welche längere Zeit nach der Herstellung derselben ermittelt wurden, während für die Elemente Nr. 27 bis 30 nur Messungen vorliegen, die einige Tage nach ihrer Zusammensetzung stattfanden. Es zeigt sich zwischen den für die ersten neun und den für die letzten vier Elemente gefundenen Differenzen gegen Element Nr. 72 ein durchgehender Unterschied, der bei Berücksichtigung der für jedes Element gebildeten Mittel recht deutlich hervortritt. Es lässt sich dies wohl nur dadurch erklären, dass die Elemente kurz nach der Zusammensetzung eine höhere elektromotorische Kraft haben, eine Erscheinung, die auch schon Lord Rayleigh beobachtete. Im übrigen zeigen die einzelnen Gruppen der Elemente eine gute Uebereinstimmung unter einander. Die grösste Abweichung zwischen den ersten neun Elementen, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt wurden, beträgt nur 0,000 15 Volt.

Wir gehen jetzt dazu über, den Einfluss von Beimengungen anderer Metalle im Amalgam auf die elektromotorische Kraft der Elemente zu betrachten. Die positiveren Metalle als Zink, welche zu diesem Zwecke dem Amalgam beigemischt wurden, waren Magnesium und Natrium. Die Einführung von Magnesium in das Amalgam bereitete anfangs Schwierigkeiten, da sich dasselbe auch bei starker Erwärmung nicht in Quecksilber zu lösen scheint. Die Elemente Nr. 21 und 22 enthalten ein Zinkamalgam, welches im heiss flüssigen Zustande lange Zeit mit einigen Magnesiumstücken in Berührung stand, deren Gewicht ein Zehntel des im Amalgam enthaltenen Zinks betrug. Das Amalgam scheint aber nichts davon aufgenommen zu haben. Es gelang jedoch, 10 Theile einer Legirung aus 95 Theilen Zink und 5 Theilen Magnesium, welche in der Werkstatt der Reichsanstalt hergestellt war, in 90 Theilen Quecksilber zu lösen. Das so gebildete Amalgam oxydirte schnell an der Luft und wurde inhomogen. Seine Verwendung in Elementen wurde dadurch erschwert, dass es bei Berührung mit Zinksulfatlösung eine lebhaftere Zersetzung und starke Trübung der Flüssigkeit veranlasste. Diese Erscheinung ist auf eine Lösung des im Amalgam enthaltenen Magnesiums im

Zinksulfat zurückzuführen; sie tritt auch auf, wenn man Magnesium allein mit Zinksulfat in Berührung bringt. Das so hergestellte Amalgam gelangte in den Elementen Nr. 23, 24, 25 und 26 zur Verwendung. Die Elemente wurden erst dann verschlossen, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte. Nr. 23 und 25 enthalten ein Amalgam, das sofort nach der Zubereitung heiss eingefüllt wurde, Nr. 24 und 26 ein solches, das schon neun Tage an der Luft gestanden hatte; die Oberfläche desselben war ganz verwittert, und nur der untere Theil, welcher noch metallischen Glanz hatte, wurde zur Füllung benutzt. Das durch Natrium verunreinigte Amalgam, welches die Elemente Nr. 31 und 32 enthalten, wurde in ähnlicher Weise aus einer Legirung hergestellt, welche nach Angaben der Werkstatt 95 Theile Zink und 5 Theile Natrium enthalten soll; auch hier wurden 10 Theile der Legirung in 90 Theilen Quecksilber gelöst. Das Amalgam rief gleichfalls in Berührung mit Zinksulfat Gasentwicklung hervor. Mit den für diese Elemente erhaltenen Ergebnissen sollen auch diejenigen zusammengestellt werden, welche man für die Elemente Nr. 33 und 34 fand. Diese Elemente enthalten ein Amalgam aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen eines im Handel käuflichen Zinkblechs, welches hier zu Werkstattarbeiten Benutzung findet. Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tafel 3 mitgetheilt. Hier wie in Tafel 4 und 5 beziehen sich die links stehenden Angaben über Beobachtungstag und Temperatur nur auf die ersten zwei Elemente, die entsprechenden Angaben für die übrigen Elemente sind rechts aufgeführt.

Tafel 3.

Elemente, deren Amalgam durch positive Metalle verunreinigt ist.

Tag der Beobachtung	Temperatur der Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt										Temperatur der Elemente in Grad	Tag der Beobachtung	
		Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 31	Nr. 32	Nr. 33	Nr. 34			
1891														1892
30. Dez.	15,4	+ 19	+ 17	- 27	+ 84	+ 587	+ 13	—	—	—	—	—	15,8	12. Jan.
31. „	15,5	+ 30	+ 30	- 36	+ 63	+ 171	+ 2	—	—	—	—	—	15,0	13. „
1892				- 36	+ 30	- 103	+ 0	—	—	—	—	—	14,5	14. „
6. Jan.	16,4	+ 21	+ 17	- 27	+ 10	- 32	- 8	- 112	- 106	- 8	- 6	14,2	15. „	
8. „	16,4	+ 19	+ 17	- 61	- 30	- 75	- 32	- 110	- 106	- 15	- 17	13,3	18. „	
10. „	16,0	+ 15	+ 13	- 27	+ 21	- 40	+ 4	- 98	- 74	- 13	- 13	13,8	20. „	
				- 27	+ 25	- 40	+ 4	- 72	- 59	- 6	- 4	13,8	22. „	
				- 23	+ 25	- 40	+ 10	- 13	- 19	—	—	14,2	28. „	
				- 10	+ 33	- 29	+ 21	+ 17	+ 17	—	—	15,8	5. Febr.	

Nach Tafel 3 unterscheidet sich die elektromotorische Kraft von Nr. 21 und 22 nicht merklich von derjenigen der Elemente, welche ausschliesslich Zink im Amalgam enthalten. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Amalgam bei seiner Herstellung kein Magnesium aufgenommen hat. Die vier Elemente, die jedenfalls Magnesium im Amalgam enthalten, weisen grosse Abweichungen von einander auf; die elektromotorische Kraft der Elemente Nr. 23 und 26 unterliegt nur geringen Schwankungen; dagegen hat diejenige von Nr. 24, besonders aber diejenige von Nr. 25 an den verschiedenen Tagen stark von einander abweichende Werthe. Bei den beiden letzten Elementen ist die elektromotorische Kraft anfangs kleiner als diejenige von Element Nr. 72, steigt dann über diesen Werth, um später wieder zu sinken. Diese Schwankungen rühren von der starken chemischen

Einwirkung des Zinksulfats auf das Magnesium her; einerseits werden unter diesen Umständen an der negativen Elektrode lokale elektromotorische Kräfte von wechselnder Grösse auftreten, andererseits wird auch der sich bildende Wasserstoff von Einfluss auf die elektromotorische Kraft sein. Bei den Elementen, deren Amalgam Natrium enthält, finden derartige Schwankungen der elektromotorischen Kraft nicht statt. Dieselbe ist anfangs erheblich grösser als diejenige des Elements Nr. 72, fällt aber allmählig auf den normalen Werth herab. Dieses Sinken der elektromotorischen Kraft lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass das Natrium an der Oberfläche allmählig vom Zinksulfat gelöst wird und in der Lösung keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Elemente ausübt. Die Elemente Nr. 33 und 34, welche ein Amalgam aus 90 Theilen Quecksilber und 10 Theilen käuflichen Zinkblechs enthalten, haben eine etwas höhere elektromotorische Kraft als die unter Verwendung von reinem Zink hergestellten Elemente.

Ob die Verunreinigung des Zinks durch negative Metalle von Einfluss auf die elektromotorische Kraft des Elementes ist, wurde an Elementen untersucht, bei denen Cadmium, Eisen, Blei oder Arsen dem Amalgam beigemischt war. Das Cadmium enthaltende Zinkamalgam wurde durch Lösung von 9,5 Theilen Zink und 0,5 Theilen Cadmium in 90 Theilen Quecksilber gewonnen. Für die Herstellung der übrigen Amalgame wurden hier verfertigte Zinklegirungen verwandt, welche auf 95 Theile Zink 5 Theile Eisen, Blei oder Arsen enthalten sollen. 10 Theile dieser Legirung wurden in jedem Falle in 90 Theilen Quecksilber gelöst. Die bei der Anfertigung der Amalgame verwendeten Zinklegirungen, welche in der Werkstatt der Reichsanstalt hergestellt sind, sollen noch einer genauen chemischen Analyse unterworfen werden, deren Ergebniss später mitgetheilt werden wird.

Die folgende Tafel 4 enthält die Messungsergebnisse für die elektromotorische Kraft der so hergestellten Elemente. Sie weicht bei den Elementen,

Tafel 4.

Elemente, deren Amalgam durch negative Metalle verunreinigt ist.

Tag der Beobachtung	Temperatur der Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt								Temperatur der Elemente in Grad	Tag der Beobachtung
		Nr. 35	Nr. 36	Nr. 37	Nr. 38	Nr. 39	Nr. 40	Nr. 41	Nr. 42		
1892											1892
17. Jan.	14,9	- 11	- 8	+ 17	+ 17	+ 17	+ 17	+ 17	+ 17	15,2	8. Febr.
18. "	13,3	- 21	- 21	+ 17	+ 19	+ 17	+ 19	+ 19	+ 19	15,1	21. "
20. "	13,8	- 13	- 17	+ 34	+ 34	+ 32	+ 36	+ 38	+ 36	15,7	28. "
22. "	13,3	- 2	- 10								

welche im Amalgam Eisen, Blei oder Arsen enthalten, von dem Betrage der reinen Zink enthaltenden Elemente nicht ab; ein Zusatz von Cadmium zum Amalgam scheint hier die elektromotorische Kraft für den Anfang um etwa 0,0003 Volt zu erhöhen.

Um einen etwaigen Einfluss von Verunreinigungen der Zinksulfatlösung auf die elektromotorische Kraft der Elemente festzustellen, setzte man dem Zinksulfat einmal Eisenoxydulsulfat und zum andern Magnesiumsulfat zu. Zu

diesem Zwecke wurden 99 Theile Zinksulfat und 1 Theil Eisenoxydulsulfat bezw. Magnesiumsulfat in destillirtem Wasser gelöst und die Lösung wurde soweit eingedampft, bis sich nach dem Erkalten Krystalle ausschieden; diese Krystalle benutzte man an Stelle der mit reiner Zinksulfatlösung gewonnenen für die Bereitung der Quecksilberoxydulsulfatpaste. Ebenso wurde die Paste und das Amalgam mit diesen Krystallen überdeckt und sodann die konzentrirte verunreinigte Lösung in die Elemente gefüllt. Das Zinksulfat der in Tafel 5 angeführten Elemente Nr. 16 und 17 ist durch Eisenoxydulsulfat verunreinigt und erhielt von

Tafel 5.
Elemente mit verunreinigter Zinksulfatlösung.

Tag der Beobachtung	Temperatur der Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt						Temperatur der Elemente in Grad	Tag der Beobachtung
		Nr. 10	Nr. 11	Nr. 16	Nr. 17	Nr. 19	Nr. 20		
1891									1891
7. Dez.	16,1	+ 61	+ 72	- 32	- 30	-	-	14,0	19. Dez.
9. "	15,7	+ 65	+ 72	- 21	- 13	-	-	14,0	20. "
14. "	15,8	+ 42	+ 51	- 23	- 19	-	-	13,4	21. "
16. "	15,5	+ 61	+ 72	- 19	- 15	- 34	- 26	13,5	22. "
				+ 11	+ 19	- 10	- 8	15,4	30. "
				+ 17	+ 19	- 2	+ 4	15,5	31. "
									1892
				+ 6	+ 8	-	-	14,2	2. Jan.
				+ 16	+ 16	-	-	15,6	4. "
				-	-	- 4	- 4	16,5	6. "
				-	-	- 4	- 2	16,4	8. "

dem ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ein bräunliches Aussehen; in den Elementen Nr. 19 und 20 ist dem Zinksulfat Magnesiumsulfat beigemischt. Bei der Herstellung der Elemente Nr. 10 und 11 wurde Zinksulfat benutzt, welches von Kahlbaum bezogen und hier einem Reinigungsverfahren nicht unterworfen wurde. Als hauptsächlichste Verunreinigungen wurden hier freie Säure und Eisensulfat nachgewiesen. Die Vergleichen dieser Elemente mit den Normalen führte zu den in Tafel 5 mitgetheilten Ergebnissen.

Bei Verwendung von ungereinigtem Zinksulfat ist also die elektromotorische Kraft der Elemente um etwa 0,0005 Volt kleiner als diejenige der Elemente, welche reines Zinksulfat enthalten; es dürfte dieser Umstand auf die Gegenwart freier Säure zurückzuführen sein, welche, wie auch an anderen Elementen beobachtet wurde, eine Erniedrigung der elektromotorischen Kraft bewirkt. Ein Zusatz von Eisenoxydulsulfat oder Magnesiumsulfat zum Zinksulfat in der angegebenen Menge hat anfangs eine geringe Erhöhung der elektromotorischen Kraft zur Folge; mit der Zeit nimmt die letztere jedoch einen Werth an, der sich von der elektromotorischen Kraft der mit reiner Zinksulfatlösung hergestellten Elemente um höchstens 0,0001 Volt unterscheidet.

Es ist noch zu erwähnen, dass die Versuche, welche bisjetzt hier ausgeführt wurden, um den etwaigen Einfluss des im Zinksulfat suspendirten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft festzustellen, noch nicht zu ganz sicheren Ergebnissen

geführt haben. Es lässt sich aus denselben jedoch bereits entnehmen, dass ein solcher Einfluss, wenn er überhaupt stattfindet, nur sehr gering ist. Man hofft in einer späteren Veröffentlichung hierüber zuverlässige Mittheilungen machen zu können.

Das Gesamtergebniss des bisher Gesagten lässt sich dahin zusammenfassen, dass von den Verunreinigungen des Zinkes nur diejenigen durch positivere Metalle für die Clark'schen Elemente von wesentlichem Einfluss sind, und dass von den bisher dem Zinksulfat zugefügten Beimengungen nur freie Säure eine merkliche Veränderung der elektromotorischen Kraft bewirkt. Die Versuche über die Verunreinigungen des Zinksulfates sind jedoch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. Es wird noch der Einfluss einer stark basischen Lösung, sowie derjenige einer Verunreinigung durch Cadmiumsulfat und Bleisulfat zu ermitteln sein; das letztere Salz ist in geringen Mengen im Zinksulfat löslich und als häufige Beimengung des käuflichen Zinksulfats durch Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt nachgewiesen.

Des Weiteren sollen noch die Ergebnisse von Messungen mitgetheilt werden, welche zur Ermittlung der Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der Elemente mit der Temperatur angestellt wurden. Auch diese Messungen sind noch nicht zu Ende geführt; es wurden bisher nur einige Messungsreihen bei höherer Temperatur vorgenommen, welche von solchen bei Zimmertemperatur angestellten eingeschlossen waren. Da nun diese Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft nicht bei allen Temperaturen dieselbe ist, sondern, wie bereits von Lord Rayleigh¹⁾ nachgewiesen wurde, mit steigender Temperatur zunimmt, so sind, um zu sicheren Ergebnissen über den Temperaturkoeffizienten des Clark'schen Elementes zu gelangen, in verschiedenen Temperaturgebieten Messungen anzustellen. Die in den Tafeln 6 a. f. S. mitgetheilten Zahlen beweisen jedoch schon die gute Uebereinstimmung verschieden zusammengesetzter Elemente auch bei höheren Temperaturen, obwohl sie zu einer endgiltigen Festsetzung des Temperaturkoeffizienten nicht ausreichen können. Wurden Messungen bei Zimmertemperatur angestellt, so befanden sich die Elemente mit den Normalen, an die sie angeschlossen wurden, in dem bereits oben erwähnten verschlossenen Holzkasten. Behufs Vornahme der Messungen bei höherer Temperatur wurden die Elemente von der H-Form in einen Rohrbeck'schen Thermostaten gestellt; die Normale blieben jedoch stets in dem Holzkasten. Sämmtliche Elemente, welche unter einander verglichen wurden, waren, wie auch bei den früheren Messungen, in Erdölbädern untergebracht, deren Temperatur als diejenige der Elemente angenommen wurde. Es zeigte sich, dass man erst sichere Messungsergebnisse für die elektromotorische Kraft der Elemente bei einer bestimmten Temperatur erhielt, wenn dieselben dieser Temperatur längere Zeit ausgesetzt waren. Es vergeht immer eine gewisse Zeit, bis die Zinksulfatlösung eine der betreffenden Temperatur entsprechende Konzentration angenommen hat. Daher wurde eine und dieselbe Temperatur längere Zeit möglichst konstant gehalten und erst dann zu einer anderen Temperatur übergegangen, wenn die Werthe, welche sich für die elektromotorische Kraft ergaben, an mehreren aufeinander folgenden Tagen keine wesentlichen Veränderungen zeigten. In den Tafeln 6a, 6b und 6c sind die Ergebnisse der Messungen, welche an drei verschiedenen Sätzen von Elementen vorgenommen wurden, zusammengestellt.

¹⁾ *Phil. Trans.* 176. S. 781 (1885.)

Die mitgetheilten Zahlen stellen die Abweichungen der elektromotorischen Kraft der einzelnen Elemente bei der betreffenden Temperatur von der elektromotorischen Kraft des Elementes Nr. 72 bei 15° dar. Da bei den Vergleichen die Temperatur des letzteren nicht immer 15° betrug, mussten die einzelnen Messungen auf diese Temperatur zurückgeführt werden. Es geschah dies unter der vorläufigen Annahme, dass bei diesem Elemente im Temperaturintervalle von 13 bis 17° eine Zunahme der Temperatur um 1° einer Abnahme der elektromotorischen Kraft um 0,0010 Volt entspricht. Diese Zahl ergibt sich aus den Beobachtungen von Lord Rayleigh und kommt dem wirklichen Temperaturkoeffizienten jedenfalls sehr nahe. Da die einzuführende Korrektion verhältnissmässig klein und bald positiv, bald negativ war, dürften wohl nur die hunderttausendstel Volt dadurch unsicher sein.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Elementen bei zwei um etwa 10° auseinanderliegenden Temperaturen; die Differenzen der elektromotorischen Kräfte der einzelnen untersuchten Elemente, also die Unterschiede zwischen den einzelnen in

Tafel 6a.

Tag der Beobachtung	Temperatur der H-Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72 bei 15°, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt						
		Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17	
1891								
30. Dezember	15,4	+ 61	+ 57	+ 67	+ 55	+ 51	+ 49	
31. Dezember	15,5	+ 79	+ 71	+ 81	+ 73	+ 67	+ 69	
1892								
2. Januar . .	14,2	- 55	- 69	- 50	- 69	- 74	- 72	
4. Januar . .	15,6	+ 92	+ 81	+ 96	+ 81	+ 75	+ 75	
Mittel	15,2	+ 44	+ 35	+ 49	+ 35	+ 30	+ 30	Reihe 1
6. Januar . .	27,3	+ 1598	+ 1594	+ 1585	+ 1591	+ 1589	+ 1585	
8. Januar . .	27,6	+ 1633	+ 1627	+ 1625	+ 1623	+ 1625	+ 1623	
10. Januar . .	27,6	+ 1645	+ 1640	+ 1644	+ 1636	+ 1634	+ 1630	
Mittel	27,5	+ 1626	+ 1621	+ 1615	+ 1617	+ 1616	+ 1614	Reihe 2
13. Januar . .	15,7	+ 140	+ 123	+ 185	+ 120	+ 113	+ 111	
14. Januar . .	15,1	+ 52	+ 42	+ 77	+ 39	+ 33	+ 31	
15. Januar . .	14,7	+ 6	- 12	+ 7	- 16	- 19	- 23	
Mittel	15,2	+ 64	+ 48	+ 90	+ 45	+ 40	+ 37	Reihe 3
Mittel aus Reihe 1 und 3	15,2	+ 54	+ 42	+ 70	+ 40	+ 35	+ 34	Reihe 4
Reihe 2 weniger Reihe 4	12,3	1572	1578	1545	1577	1581	1580	
Abnahme der elektromotorischen Kraft in hunderttausendstel Volt für 1° Temperaturzunahme		128	129	126	128	129	129	

den horizontalen Reihen mitgetheilten Zahlen zeigen nur äusserst geringe Abweichungen von einander. Nur das Element Nr. 6 folgt, wie aus Tafel 6a zu ersehen, den Temperaturveränderungen nicht so schnell wie die übrigen Elemente,

scheint aber die gleichen Werthe wie diese nach einigen Tagen anzunehmen. Worauf diese Erscheinung beruht, ist zur Zeit nicht anzugeben. In Folge dieser guten Uebereinstimmung der Elemente bei verschiedenen Temperaturen ergeben sich in den einzelnen Tafeln auch nahezu dieselben Zahlen für die Abnahme der

Tafel 6b.

Tag der Beobachtung	Temperatur der H-Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72 bei 15°, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt					
		Nr. 18	Nr. 19	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22	
1891							
30. Dezember	15,7	+ 95	+ 69	+ 70	+ 97	+ 95	
31. Dezember	15,7	+ 106	+ 82	+ 80	+ 106	+ 106	
Mittel	15,7	+ 101	+ 76	+ 76	+ 102	+ 101	Reihe 1.
1892							
2. Januar	28,4	+ 1755	+ 1730	+ 1726	+ 1757	+ 1755	
3. Januar	27,9	+ 1679	+ 1648	+ 1650	+ 1677	+ 1675	
4. Januar	28,3	+ 1748	+ 1717	+ 1717	+ 1744	+ 1744	
Mittel	28,2	+ 1728	+ 1703	+ 1702	+ 1726	+ 1725	Reihe 2.
6. Januar	16,4	+ 165	+ 152	+ 152	+ 169	+ 175	
8. Januar	16,4	+ 163	+ 152	+ 150	+ 167	+ 165	
10. Januar	16,0	+ 116	+ 95	+ 95	+ 118	+ 118	
Mittel	16,3	+ 148	+ 133	+ 132	+ 151	+ 153	Reihe 3.
Mittel aus Reihe 1 und 2	16,0	+ 125	+ 105	+ 104	+ 127	+ 127	Reihe 4.
Reihe 4 weniger Reihe 2	12,2	1581	1576	1576	1577	1576	
Abnahme der elektromotorischen Kraft in hunderttausendstel Volt für 1° Temperaturzunahme		129	129	129	129	129	

Tafel 6c.

Tag der Beobachtung	Temperatur der H-Elemente in Grad	Elektromotorische Kraft von Element Nr. 72 bei 15°, vermindert um diejenige der H-Elemente in hunderttausendstel Volt						
		Nr. 2	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 12	Nr. 13		Nr. 14
1892								
27. Januar . .	17,4	+ 335	+ 337	+ 326	+ 314	+ 322	+ 320	
28. Januar . .	14,9	+ 23	+ 27	+ 17	+ 9	+ 23	+ 21	
30. Januar . .	16,1	+ 150	+ 150	+ 154	+ 146	+ 160	+ 160	
Mittel	16,1	+ 169	+ 170	+ 166	+ 156	+ 168	+ 167	Reihe 1.
4. Februar . .	25,7	+ 1366	+ 1368	+ 1368	+ 1366	+ 1380	+ 1374	
5. Februar . .	26,0	+ 1408	+ 1408	+ 1410	+ 1412	+ 1420	+ 1416	
Mittel	25,8	+ 1387	+ 1388	+ 1389	+ 1388	+ 1400	+ 1395	Reihe 2.
Reihe 2 weniger Reihe 1	9,7	+ 1218	+ 1218	+ 1223	+ 1232	+ 1232	+ 1228	
Abnahme der elektromotorischen Kraft in hunderttausendstel Volt für 1° Temperaturzunahme		125	125	126	127	127	125	

elektromotorischen Kraft bei Zunahme der Temperatur um einen Grad; nur Element Nr. 6 zeigt in Folge der oben erwähnten Eigenschaft eine erheblichere Abweichung. Die Unterschiede der in den einzelnen Tafeln gefundenen Temperaturkoeffizienten von einander sind leicht durch die Veränderlichkeit dieser Koeffizienten mit der Temperatur zu erklären. Die gefundenen Zahlen lassen darauf schliessen, dass dieselben mit steigender Temperatur zunehmen und bestätigen somit die Beobachtungen von Lord Rayleigh. Um jedoch Bestimmtes hierüber aussagen zu können, müssen noch weitere Beobachtungen bei anderen Temperaturen angestellt werden.

Die gute Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Elementen wurde erhalten, trotzdem dieselben grosse Verschiedenheiten untereinander in der Art ihrer Zusammensetzung zeigen. Die Elemente Nr. 2, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 15 und 18 sind in der üblichen Weise mit reinen Chemikalien hergestellt. Bei den Elementen Nr. 13 und 14 sind beide Schenkel mit der Quecksilberoxydulsulfatpaste gefüllt; diese Elemente kommen also der ursprünglich von L. Clark¹⁾ angegebenen Form am nächsten. Derartige Elemente unterscheiden sich demnach weder im Betrage der elektromotorischen Kraft, noch in der Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur von den Elementen, deren positive Elektrode allein mit der Paste in Berührung steht. Die Elemente Nr. 16 und 17 enthalten durch Eisenoxydulsulfat verunreinigte Zinksulfatlösung; in Nr. 19 und 20 enthält diese Lösung Magnesiumsulfat. Das Amalgam von Nr. 21 und 22 wurde längere Zeit in heissflüssigem Zustande mit Magnesium verrührt. Alle diese Verschiedenheiten in der Herstellung hatten keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Elemente und die Veränderlichkeit derselben mit der Temperatur.

Es erübrigt noch einiges über den absoluten Werth der elektromotorischen Kraft der Elemente mitzutheilen. Derselbe wurde mehrfach an Element Nr. 72, das man der ganzen Untersuchung als Hauptnormal zu Grunde legte, bestimmt. Es wurde auch hierbei ein Kompensationsverfahren benutzt, das ähnlich demjenigen ist, welches Lord Rayleigh²⁾ seinen Messungen der elektromotorischen Kraft des Clark'schen Elementes zu Grunde legte. Einen Widerstand aus Nickel-Mangan-Kupfer von nahezu 3 *Ohm* durchfloss ein Strom von solcher Stärke, dass ein an den Enden desselben anliegendes Element genau kompensirt war. Seine Stärke wurde vermittels eines in beliebig kleinen Abstufungen regulirbaren Widerstandes konstant gehalten und mit Hilfe zweier dem Widerstande vorgeschalteter Silbervoltmeter gemessen. Die Dauer eines jeden Versuches betrug eine Stunde; die Stromstärke war etwa 0,5 *Ampere*. Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie der einzelnen Messungen soll in einer späteren Veröffentlichung folgen. In Tafel 7 a. f. S. werden die Ergebnisse der einzelnen Versuche mitgetheilt.

Der Berechnung der elektromotorischen Kraft aus der niedergeschlagenen Silbermenge liegt die Annahme zu Grunde, dass 1 *Ohm* = 1,06 *S. E.*³⁾ ist und ein Strom von 1 *Ampere* Stärke beim Durchfliessen einer Lösung von salpetersaurem Silber in der Stunde 4,025 *g* Silber niederschlägt. Um die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen elektromotorischen Kräfte auf diejenige bei 15° zurückzuführen, ist vorläufig wiederum die Annahme gemacht, dass von 13 bis 17° die

¹⁾ *Phil. Trans.* 164. S. 1. (1874.)

²⁾ *Phil. Trans.* 175. S. 411. (1884.)

³⁾ Diese Definition gilt für das 1884 in Paris vereinbarte „legale Ohm“, welches gemäss den von der Reichsanstalt am 24. Mai 1889 erlassenen Bestimmungen über die Prüfung elektrischer Messgeräte vorläufig auch den diesseitigen Arbeiten zu Grunde gelegt wird.

Abnahme der elektromotorischen Kraft für einen Grad Temperaturzunahme 0,0010 Volt beträgt.

Tafel 7.

Tag der Beobachtung	Niedergeschlagene Silber- menge in Gramm			Tempera- tur des Elemen- tes in Grad	Elektro- motorische Kraft in Volt bei dieser Temperatur	Elektro- motorische Kraft in Volt bei 15°
	Tiegel 1	Tiegel 2	Mittel			
1892						
4. Februar	1,9274	1,9272	1,9273	16,1	1,4365	1,4376
6. Februar	1,9289	1,9287	1,9288	16,0	1,4376	1,4386
9. Februar	1,9314	1,9311	1,9312	14,4	1,4392	1,4386
15. Februar	1,9302	1,9304	1,9303	14,2	1,4387	1,4379
26. Februar	1,9283	1,9280	1,9282	15,4	1,4371	1,4375
2. März	1,9277	1,9276	1,9277	15,6	1,4367	1,4378

Aus den verschiedenen für die elektromotorische Kraft von Element Nr. 72 gefundenen Werthen ergibt sich als vorläufiges Mittel

1,4379 Volt.

Lord Rayleigh theilt als Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen einen Werth mit, der in „legale Volt“ umgerechnet etwa

1,438 Volt

ergiebt. Die Uebereinstimmung zwischen den hier und von Lord Rayleigh gefundenen Werthen muss als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Die elektromotorische Kraft der H-Elemente, bei welchen reine Chemikalien verwendet wurden, war nach den oben mitgetheilten Tafeln im Mittel um etwa 0,0002 Volt kleiner als die von Element Nr. 72; sie ist daher bei 15° zu

1,4377 Volt
zu setzen.

Hiermit dürfte das erschöpft sein, was zur Zeit über die hier hergestellten Elemente zu sagen ist. Die Untersuchungen müssen in demselben Umfange fortgesetzt werden, um ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob vielleicht eine oder die andere Form der Elemente im Laufe der Zeit grössere Veränderungen der elektromotorischen Kraft aufweisen wird. Für den augenblicklichen Zustand der Elemente haben die Untersuchungen günstige Ergebnisse zur Folge gehabt.

Es muss jedoch vor der Ansicht gewarnt werden, dass man überall eine solche Uebereinstimmung erzielen kann. Die Schwierigkeit liegt, wie sich gezeigt hat, nicht in der Herstellung der Elemente; bei derselben wurde verhältnissmässig wenig Mühe verwendet und in einigen Fällen, ohne Schaden für die Elemente, die Materialien so gebraucht, wie sie überall leicht zu beziehen sind. Vor allem kommt es darauf an, dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur, der die Elemente ausgesetzt sind, keinen grösseren Schwankungen unterworfen ist. Nur durch Einrichtungen, welche während einer Messungsreihe eine Konstanz der Temperatur bis auf 0,1 oder 0,2° verbürgten und während mehrerer Tage Schwankungen von mehr als 1° ausschlossen, konnte erreicht werden, dass die Abweichungen zwischen den elektromotorischen Kräften der einzelnen Elemente innerhalb 0,0001 Volt konstant blieben. Für die Technik wird es jederzeit genügen, Spannung und Stromstärke auf 0,001 ihres Werthes zu bestimmen, und diese Genauigkeit wird man auch ohne grössere Hilfsmittel mit dem Clark'schen Elemente erreichen können, wenn es nicht zu plötzlichen und zu grossen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.