So ist z. B. die Wärmetönung der Salzsäure

$$H + Cl = HCl + 22000 \text{ cal}$$

bekannt. Daraus folgt mit der Annahme, das die zur Zersetzung erforderliche Energie der zur Bildung gleich ist, daß zur Elektrolyse eines Grammmoleküles Salzsäure aufzuwenden ist

$$\frac{22000}{0 \cdot 236} = 93220 \text{ Voltcoulomb.}$$

Bei der Zerlegung eines Grammmoleküles Salzsäure wird an der Anode ein Grammäquivalent Chlor, an der Kathode ein Grammäquivalent Wasserstoff frei, welche nach den Darlegungen des FARADAY'schen Gesetzes zu ihrer Ausscheidung 96540 Coulomb benötigen. Daraus folgt, daß zu der beabsichtigten Zersetzung $\frac{93220 \text{ Voltcoulomb}}{96540 \text{ Coulomb}}$ Volt erforderlich sind. Also beträgt die Anzahl der erforderlichen Volts $\pi = 0 \cdot 966$.

Um die THOMSON'sche Regel in eine allgemeine Form zu bringen, soll W die Wärmetönung einer Reaktion in Grammkalorien, n die Anzahl der bei der Zerlegung eines Grammmoleküles entstehenden Grammäquivalente bezeichnen. Es ist dann die aufzuwendende Spannung π in Volt allgemein:

$$\pi = \frac{W}{0 \cdot 236 \cdot n \cdot 96540}.$$

Viertes Kapitel.

Prüfung und Aichung von Meßapparaten.

§ 1. Kupfer-, Silber- und Knallgasvoltmeter.

Da die chemischen, elektromagnetischen und anderen Wirkungen der Elektrizität in der gleichen Weise von den Stromgrößen abhängen und unter einander proportional sind, so können die Meßinstrumente auf jede dieser Wirkungen begründet werden, wenn man nur ein einheitliches Maß hat und dessen Beziehungen zu den verschiedenen Wirkungen erkannt hat. So beruhen die Galvanometer, Voltmeter, Ampèremeter, und Bussolen auf elektro-

magnetischen, die Kupfer-, Silber- und Knallgasvoltmeter auf den chemischen Wirkungen des Stromes. Und zwar sind alle diese Wirkungen der Elektricitätsmenge, der Intensität, proportional; die Kenntnis der elektromotorischen Kräfte kann aus den Intensitäten durch die Beziehungen des OHM'schen Gesetzes aber gleichfalls häufig direkt bestimmt werden.

Als praktische Einheit der Strommenge oder Intensität hat man das Ampère gewählt, welches man für unsere Zwecke am besten durch seine chemische Wirksamkeit als Grundgröße der Messungen definiert.

Nach dem FARADAY'schen Gesetze macht die nämliche Strommenge in den verschiedenen Elektrolyten gleich viel Valenzen frei oder führt sie in andere Kombinationen über. Das heißt mit anderen Worten: Die verschiedenen Ionen werden durch gleiche Elektricitätsmengen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte zur Abscheidung gebracht. So scheidet ein Ampère pro Sekunde:

0·3281 mg Cu
1·1181 mg Ag
0·174 cm^3 Knallgas (auf Normalzustand reduziert)

ab.

Auf dieser genauen Proportionalität der Strommenge mit der abgeschiedenen Menge Jonen beruht die Konstruktion der Intensitätsmesser, die man je nach Wahl der zersetzten Metalle als Kupfer- oder Silbervoltmeter, oder für den Fall der Wasserzersetzung als Knallgasvoltmeter bezeichnet.

Da man sich jeden der drei Apparate leicht herstellen kann, so können sie stets zur Kontrolle anderer Meßapparate hinzugezogen werden.

Zu einem Kupfervoltmeter benutzt man am besten schmale Glasröge, an deren breiten Wandungen sich zwei Kupferbleche anlehnen, ein starkes dient zur Anode, ein leichteres zur Kathode. Man füllt das Gefäß mit der folgenden Lösung:[1]

150 g Kupfervitriol
50 g Schwefelsäure
50 g Alkohol
1000 g Wasser.

Diese Lösung kann natürlich häufig benutzt werden.

[1] ÖTTEL, Chem. Ztg. 1893. 543.

Ebenso einfach ist die Herstellung eines Silbervoltmeters. Man füllt ein Becherglas mit neutraler Silbernitratlösung (1 : 7) und wählt ein reines Silberblech als Anode, ein Platin- oder Silberblech als Kathode.

Die Einrichtung des Knallgasvoltmeters geht aus nachstehender Figur 45 hervor; die Reduktion des direkt abgelesenen

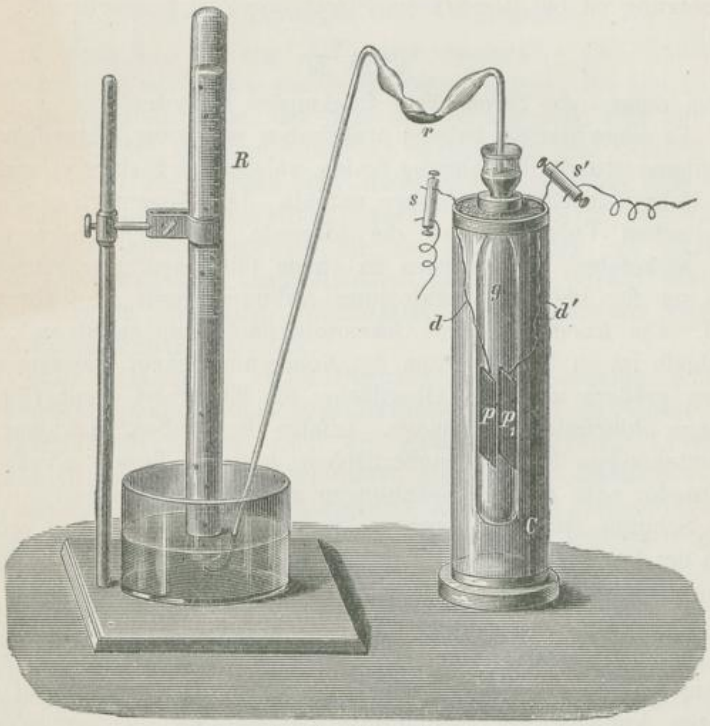

Fig. 45. Knallgasvoltmeter.

Gasvolumens auf die Normalbedingungen (0° Celsius und 760 mm Barometerdruck) geschieht nach der Formel

$$v = v_1 \frac{(b - h)\,273}{760\,(273 + t)}.$$

Hierbei ist v_1 das direkt abgelesene Gasvolumen, b der herrschende Barometerstand und h die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur des Wassers und des Gases t. Die Ablesung hat bei Benutzung dieser Formel so stattzufinden, daß das entwickelte Gas nur unter dem Barometerstand steht, was man bekanntlich dadurch erreicht, daß im Meßcylinder das gleiche Wasserniveau

wie das der Sperrflüssigkeit durch zweckmäßiges Einsenken des ersteren hergestellt wird.

Bei allen diesen Messungen ist selbstverständlich die Dauer des Versuches maßgebend. Da 1 Ampère z. B. in der Minute 10·44 ccm Knallgas entwickelt, so gilt bei der Reduktion der entwickelten Gasmenge auf der Dauer einer Minute (die Zersetzung ist bei konstantem Strom der Zeit proportional):

$$i = \frac{v}{10 \cdot 44},$$

wobei dann i die Stromstärke in Ampère bedeutet.

Es möge hier ein äußerst praktisches, von Öttel angegebenes[1] Knallgasvoltmeter Erwähnung finden, welches als Elektrolyt anstatt der Schwefelsäure Natronlauge enthält. Die Konstruktion dieses alkalischen Voltmeters ist die folgende. Die Elektroden sind aus Nickelblech und werden in einem Glastroge untergebracht, wie sie für kleine Laboratoriums-Akkumulatoren im Gebrauch sind. Die Anode hat eine Gesamtoberfläche von ca 80 cm², die Kathode ist zu beiden Seiten der Anode angeordnet, hat also eine etwas größere einseitige Oberfläche; als Elektrolyt dient 15 prozentige chlorfreie Natronlauge. Infolge der großen, dicht gegenüberstehenden Elektrodenoberflächen braucht dieses alkalische Voltmeter sehr geringe Spannungen zu seinem Betriebe.

Schaltet man die Apparate in einen Stromkreis, so erhält man bei Ausführung des Versuches eine Bestätigung des Faraday'schen Gesetzes.

Die erwähnten Voltmeter eignen sich lediglich zur Aichung der elektromagnetischen Instrumente, sie selbst erfüllen als direkte Intensitätsmesser nur dann ihren Zweck, wenn sie während der ganzen Versuche im Stromkreise bleiben, da ihr wechselnder Widerstand eine stets wechselnde Beeinflussung des zu messenden Stromes ausübt.

Hingegen eignen sich alle Instrumente mit unveränderlichem Widerstand zur dauernden Aichung und um diese auszuführen, geht man zweckmäßig auf die chemischen Apparate zurück.

Man bringt zu dem Zwecke Ampèremeter, Bussolen oder Galvanometer nötigenfalls unter Einschaltung von nach der Empfindlichkeit der Instrumente zu wählenden Widerständen oder eines Nebenschlusses für eine bestimmte Zeit mit dem Gewichts-

[1] Zeitsch. f. Elektrochemie I, S. 469.

oder Knallgasvoltmeter oder einem bereits geaichten Normalinstrument in einen Stromkreis und stellt am besten graphisch die Werte für das zu messende Instrument fest. Für die am häufigsten vorkommenden Fälle möge das Verfahren an Beispielen erläutert werden.

§ 2. Prüfungen und Aichungen.

Versuch 6. Aichung des Ampèremeters.[1] Das käufliche Ampèremeter ist in den verschiedensten Formen, wie die KOHLRAUSCH'sche Federwage, der WESTON'sche Apparat, und mit den verschiedensten Empfindlichkeiten ausgestattet im Handel zu haben. Bei einer Prüfung bezw. Aichung der Apparate muß man der Empfindlichkeit Rechnung tragen; ferner ist die erwünschte Genauigkeit ausschlaggebend für die Anzahl der bei verschiedenen Stromstärken anzustellenden Versuche, ebenso wie die Größe der zu wählenden Intensitäten. Im allgemeinen verfährt man folgendermaßen.

Man schaltet in einen Stromkreis hintereinander den zu prüfenden Apparat, einen Regulierrheostaten und ein Silber- oder Kupfervoltmeter, oder auch ein Knallgasvoltmeter. Letzteres eignet sich am wenigsten zu diesen Messungen. Deshalb mögen nur die beiden erstgenannten Apparate in Betracht gezogen werden. Man verfährt nun nach ÖTTEL's[2] Vorschlage folgendermaßen: Durch das Voltmeter wird während des Versuches ein mäßig starker Wasserstoffstrom geleitet, um die Flüssigkeit stetig durchzumischen. Man benutzt für das Voltmeter zwei gleich große Kathoden. Von diesen wird die eine, welche Meßkathode heißen mag, zu den eigentlichen Beobachtungen gebraucht, während die andere, die Hilfskathode, während der gewünschten Stromeinstellung benutzt wird. Zunächst wird die letztere in das Voltmeter eingehängt und mittels des Rheostaten eine gewünschte Zeigerstellung am Ampèremeter hergestellt. Sodann unterbricht man den Strom, vertauscht die Hilfskathode gegen die genau gewogene Meßkathode und stellt nunmehr nach der Sekundenuhr für einige Minuten Stromschluß her. Es soll nicht mehr als 0·2 g Metall an der Kathode des Voltmeters niedergeschlagen werden; hiernach ist die Dauer des Versuches zu bemessen.

---

[1] Nach ÖTTEL, Elektrochemische Übungsaufgaben.
[2] Ebenda, S. 9.

Hierbei notiert man während einer Reihe mit verschiedenen Stromstärken angestellter Versuche den während jeden Versuches konstant bleibenden Ausschlag des Ampèremeterzeigers, und ermittelt für die verschiedenen Werte, welche sich aus der Wägung der Voltmeterkathode für eine Versuchsreihe ergeben, die entsprechenden genauen Ampèrezahlen. Für den Fall einer Aichung des Ampèremeters bringt man auf die Skala desselben eine provisorische Millimeterteilung, notiert für die direkt experimentell gefundenen Ampèrezahlen die entsprechenden Punkte derselben und konstruiert aus diesen Werten derart eine Kurve, daß man die Millimeter als Abscissen und die zugehörigen gefundenen Stromstärken als Ordinaten aufträgt. Aus dieser Kurve entnimmt man die den Millimeterstrichen der Skala entsprechenden Ampèrezahlen und trägt dieselbe als Aichung auf.

Handelt es sich nur um eine Kontrolle des Instrumentes, so verbessert man nötigenfalls die gefundenen Werte direkt auf der Skala und fertigt aus der in beschriebener Weise hergestellten Kurve eine Korrektionstabelle für das Instrument an.

Versuch 7. Aichung des Voltmeters. Zu einer direkte Ablesung gestattenden Aichung eines Spannungsmessers bedarf man einer konstanten, elektromotorischen Kraft, als welche die später zu behandelnden Normalelemente empfehlenswert sind. Man verbindet bei den gewöhnlichen, technischen Voltmetern, welche einen genügend großen Widerstand besitzen, die Pole direkt mit den Klemmen des Apparates und notiert den Ausschlag desselben für die bekannte elektromotorische Kraft. Durch Hintereinanderschaltung zweier Elemente, so daß die ungleichnamigen Pole derselben metallisch verbunden sind, erhält man die doppelte elektromotorische Kraft, durch drei die dreifache u. s. w. Man verfährt dann zweckmäßig, wie bei der Aichung des Ampèremeters und ergänzt durch Auftragen der erhaltenen Werte auf ein Koordinatensystem die fehlenden aus der auf die beschriebene Weise resultierenden Kurve. Man kann so Apparate erhalten, welche bis auf 0·2 Volt richtige Werte angeben und für manche Zwecke elektrolytischer Zersetzungen genügen.

Eine andere Methode Voltmeter zu aichen oder zu prüfen, ist die folgende. Man schließt eine Anzahl konstanter Elemente durch einen gleichmäßigen Draht (Nickelindraht) von bestimmter Länge und genügend großem Widerstande, so daß die Verbindung nicht wie ein Kurzschluß wirkt.

Die gesamte elektromotorische Kraft des Elementes verteilt dann ihren ganzen Spannungsabfall gleichmäßig in der Länge des Drahtes. Beträgt dieselbe für den etwa 1 m langen Draht a Volt, so ist der Spannungsabfall für je 10 cm des Drahtes $^1/_{10}\,a$ Volt, für je 1 mm $^1/_{100}\,a$ Volt. Man kann also innerhalb der durch das Element gegebenen elektromotorischen Kraft jeden Bruchteil derselben erhalten, indem man zwei Punkte des Drahtes, welche eine bestimmte Entfernung von einander haben, auswählt. Zweigt man von solchen Punkten einen Nebenschluß ab, so erhält man einen zweiten Stromkreis mit einer durch die Entfernung der Drahtpunkte gegebenen elektromotorischen Kraft.

Zur Aichung oder Kontrolle des Voltmeters bringt man das Instrument in diesen Nebenstromkreis, wählt als den einen Punkt den Anfang des Drahtes und bringt an der vom Voltmeter zum Draht zurückführenden Metallverbindung einen Gleitkontakt, wie der bei der WHEATSTONE'schen Brücke übliche. Mittels desselben kann man die Entfernung leicht variieren und somit nach einander verschiedene bestimmte elektromotorische Kräfte im Apparat zur Wirksamkeit bringen, welche man durch Wahl und Anzahl der Elemente außerdem über einen weiten Spielraum verteilen kann.

Ist man im Besitze eines genauen Torsionsgalvanometers, so kann man auch ohne direkte Kenntnis der elektromotorischen Kraft der Stromquelle operieren. Man schließt dann von dem einen Endpunkte des Meßdrahtes gleichzeitig mit dem zum Voltmeter führenden Draht einen zweiten an, der zum Torsionsgalvanometer bezw. zu dessem Vorschaltwiderstand geleitet wird, während vom Gleitkontakt ein kurzer Draht zu einem doppelt wirkenden Stromschlüssel führt. Letzterer steht wiederum einerseits mit dem Voltmeter, andererseits mit dem Torsionsgalvanometer in Verbindung. Man schließt bei bestimmten Stellungen des Gleitkontaktes den Strom nun mittels des Schlüssels einmal zum Voltmeter, notiert den Ausschlag, dann zum Torsionsgalvanometer, welches sogleich die dem gerade herrschenden Spannungsabfall entsprechenden Anzahl Volt angiebt.

Versuch 8. Aichung eines Galvanometers als Ampèremeter. Das Galvanometer kann sowohl zur Messung von Stromstärken wie zu der elektromotorischer Kräfte verwandt werden. Bei seiner großen Empfindlichkeit ist eine direkte Vergleichung mit anderen

Meßapparaten selten auszuführen, man operiert entweder mit großen Widerständen oder besser mit Nebenschlüssen.

Um es als Ampèremeter zu aichen, bringt man in einen Stromkreis einen Rheostaten und ein Kupfervoltameter und regelt die Stromstärke für den gewünschten Meßbereich. Sodann legt man an zwei Punkte des Stromkreises die Abzweigung an, welche das Galvanometer enthält. Der zwischen den beiden Punkten liegende Widerstand der Hauptleitung ist maßgebend für den Bruchteil der Elektrizitätsmengen, welche das Galvanometer durchströmen. Bei großer Empfindlichkeit des Instrumentes muß derselbe klein, bei geringerer Empfindlichkeit größer sein. Man wählt nun solche Abzweigungspunkte, bei denen das Maximum der zur Aichung kommenden Stromstärken eine Ablenkung des Galvanometerspiegels von höchstens 60° hervorruft. Um einen genügenden Spielraum zu haben, legt man die Abzweigung an zwei auf einem Holzbrettchen befestigten Klemmen an, zwischen welche man Drähte von wechselnder Länge schaltet, bis der gewünschte Ausschlag erreicht ist. Für die so erzielbare Aichung des Galvanometers ist natürlich erforderlich, daß der gesamte Abzweigungsstromkreis, bei dem die Aichung vorgenommen ist, stets in allen Teilen unverändert bleibt, da jede Widerstandsveränderung andere Ausschläge für gleiche Intensitäten im Hauptkreise bedingt.

Man läßt den Versuch eine Zeit lang währen, und da im Hauptstromkreis die Stromintensität selten ganz konstant ist, so liest man die Zeigerstellung des Galvanometers jede halbe Minute ab und nimmt nach beendetem Versuch das arithmetische Mittel. Sodann ändert man durch Stöpselung des Rheostaten im Hauptkreis die Stromstärke und wiederholt für diese veränderte Intensität die Galvanometerbeobachtung. Hat man auf diese Weise für eine Reihe von Intensitäten die zugehörigen Galvanometerausschläge ermittelt, so interpoliert man die zwischenliegenden Werte. Graphisch wählt man eine Kurve, bei welcher die Galvanometerausschläge Ordinaten, die zugehörigen Intensitäten die Abscissen sind.

Ein Knallgasvoltameter eignet sich weniger zu diesem Versuche, weil die durch die Knallgasentwickelung hervorgerufene Änderung der Säurekonzentration leicht den Widerstand im Hauptkreise beträchtlich verschiebt, so daß man für die Versuchsdauer keine konstanten Ströme erhält.

Besitzt man bereits ein genau geaichtes Galvanometer, so kann man ein zweites aichen, indem man es gleichzeitig mit dem ersten in denselben Stromkreis schaltet und die beiderseitigen Ausschläge vergleicht.

Versuch 9. Aichung eines Galvanometers als Voltmeter. Auch bei diesem Versuche muß man das Galvanometer in einen Nebenschluß bringen und zwar in der Art, daß der zwischen den beiden Abzweigungspunkten liegende Spannungsabfall bekannt ist. Man erreicht das in der Weise, daß man den Strom eines Normalelementes zu den beiden Klemmen eines genauen Rheostaten kurzleitend führt, so daß der gesamte Spannungsabfall im Rheostaten statfindet. Beträgt der Widerstand des Rheostaten z. B. 1000 Ohm, so ist für je 10 Ohm Widerstand $^1/_{100}$ der elektromotorischen Kraft des Normalelementes in Anschlag zu bringen. Durch Stöpselung im Rheostaten kann man mithin jeden durch die Einrichtung des Rheostaten ermöglichten Bruchteil der ursprünglichen elektromotorischen Kraft auf das Galvanometer übertragen. Die Empfindlichkeit des letzteren ist für die Wahl des Abzweigungswiderstandes wie bei der vorigen Aufgabe maßgebend. Man ermittelt wiederum für eine Reihe von elektromotorischen Kräften die zugehörigen Galvanometerausschläge und interpoliert in der mehrfach erwähnten Weise.

Anstatt einen festen Rheostaten zu wählen, kann man, wenn die Verhältnisse es gestatten, die Pole des Normalelementes mit einem Nickelindraht von bekanntem Widerstand, welcher für gleich lange Stücke des Drahtes den gleichen Betrag besitzen muß, in Verbindung setzen, so wie es bei der Aichung des Voltmeters beschrieben ist. Der Nebenschluß für das Galvanometer setzt an dem einen Ende des Nickelindrahtes ein und endet auf einem Gleitkontakt, durch welchen man beliebige Längen des Nickelindrahtes und somit beliebige Spannungsabfälle für den Nebenschluß abgrenzt.

§ 3. Die Herstellung von Normal-Elementen.

Versuch 10. Herstellung eines 1 Volt-Elementes.[1] Auf dem Boden eines aus starkem Glase angefertigten Reagensglases von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser wird eine 1 cm hohe Schicht reinen Quecksilbers gebracht, in welcher ein durch den Boden der Glasröhre eingeführter Platindrat die äußere Leitung vermittelt.

[1] Ostwald, Ztschr. phys. Chem. I, 406.

Man überschichtet das Quecksilber mit Kalomel, welches man am besten in einer konzentrierten reinen Zinkvitriollösung vom spez. Gew. 1·409 aufschlemmt und in das Reagensglas einfüllt. Es setzt sich dann der Kalomelniederschlag schnell als gleichmäßige Schicht auf dem Quecksilber ab. Durch einen das Reagensglas dicht schließenden durchbohrten Pfropfen führt man als zweite Elektrode einen amalgamierten Zinkstab von etwa 1 cm Dicke ein, an dessem herausragendem Teile der zweite Zuleitungsdraht angelegt wird.

Zur Amalgation des Zinkstabes taucht man denselben in verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), wobei eine Auflösung des Zinkes, wenn es, wie nötig, rein ist, nicht erfolgt, und taucht ihn, ohne abzuspülen, für wenige Sekunden völlig in Quecksilber ein, und läßt ihn zum Durchziehen des letzteren $^1/_4$ Stunde liegen. Sodann reinigt man ihn durch gründliches Abspülen mit fließendem Wasser.

Fig. 46.
Ein Volt-Element.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist fast genau 1 Volt; die Abweichungen müssen durch Vergleich mit den später zu erwähnenden Normalelementen festgelegt werden. Der Temperaturkoëffizient, das ist die Änderung der elektromotorischen Kraft für 1° Temperaturerhöhung, beträgt nur 0·00007 Volt, so daß für die geringen Schwankungen der Zimmertemperatur das Element als konstant angesehen werden kann, so lange es sich nicht um die genauesten Messungen handelt. (Fig. 46.)

Versuch 11. Herstellung eines Clark-Elementes. In gleicher Weise, wie der Aufbau des 1 Volt-Elementes, erfolgt der des Clark-Elementes.[1] Man füllt ein Reagensglas oder einen kleinen Stehcylinder von 2 cm Weite und 6 cm Höhe mit einer Schicht reinsten Quecksilbers, in welches bei Anwendung eines Stehcylinders der Platindraht durch ein kurz über dem Ende des Drahtes zusammengeschmolzenes Glasröhrchen eingeführt wird, so daß das Glas noch eben in das Quecksilber hineintaucht. Auf dem Quecksilber ruht eine Schicht von in gesättigter Zinksulfatlösung aufgeschlemmten Quecksilberoxydulsulfat mit etwas metallischem Quecksilber, darüber kommt ein ganz dickflüssiger

[1] Ostwald, Hand- u. Hilfsbuch, S. 231.

Brei von Zinksulfatkrystallen in der gleichen gesättigten Lösung, so daß der eintauchende amalgamierte Zinkstab von Zinkkrystallen umgeben ist. Zu dem Zwecke füllt man die Mischung warm ein; beim Erkalten erstarrt sie dann zu einem das ganze System befestigendem Krystallbrei. Der amalgamierte Zinkstab wird bis auf 1 cm des eintauchenden Endes mit Siegellack isoliert und durch die eine Durchbohrung des Pfropfens gesteckt, dessen andere Durchbohrung das Glasröhrchen mit dem in das Quecksilber tauchenden Platindrat aufnimmt. Der Pfropfen wird fest bis unter den Rand des Cylinders eingepreßt und mit Paraffin und geschmolzenem Harz verkittet.

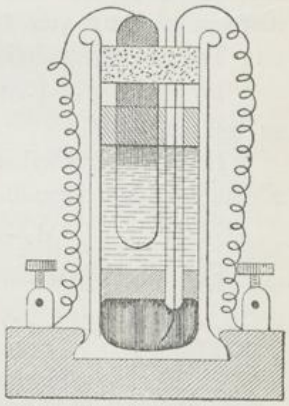

Fig. 47. Clark-Element.

Das Clarkelement hat zum Nachteile seiner Anwendung einen großen, allerdings genau festgestellten Temperaturkoëffizienten, so daß man es am besten erst nach längerem Verweilen in einem Thermostaten, stets aber mit genauer Berücksichtigung der Temperatur anzuwenden hat.

Der Temperaturkoëffizient des Clarkelementes (Fig. 47) ist $-0{\cdot}001$ Volt; seine elektromotorische Kraft bei 15^0 gleich $1{\cdot}4336$ Volt, so daß für beliebige Temperaturen t^0 zu setzen ist:

$$E = 1{\cdot}4336 - 0{\cdot}001(t^0 - 15)\text{Volt}.$$

Versuch 12. Herstellung eines Cadmium-Elementes[1]. Der bedeutende Temperaturkoëffizient des Clarkelementes ist die Veranlassung zu der Konstruktion anderer Normalelemente, unter denen das Weston- oder Cadmiumelement das wichtigste ist, in welchem bei sonst in allen Punkten genau gleicher Einrichtung mit dem Clarkelement das Zink in allen Fällen durch Cadmium ersetzt ist.

Da jedoch, wie Cohen[2] nachgewiesen hat, bei 15^0 die Krystallform des Cadmiumsulfates und damit sein Temperaturkoëffizient sich ändert, so soll man das Element niemals unterhalb 15^0 benutzen. Sollte es einer Temperatur unterhalb 15^0 ausgesetzt gewesen sein, so muß man es vor dem Gebrauch kurze Zeit auf einige Grade oberhalb 15^0 erwärmen.

[1] Jäger u. Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, S. 579. 1896.
[2] Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 543.

Die elektromotorische Kraft des Cadmiumelementes ist bei 20° aus dem Verhältnis bestimmt:

$$\frac{\text{Clark } 0^\circ}{\text{Cadmium } 20^\circ} = 1 \cdot 4226$$

Da das Clarkelement bei 0°, wie aus der Formel (s. S. 67) für dasselbe hervorgeht, eine elektromotorische Kraft von 1·4486 Volt hat, so folgt für das Cadmiumelement bei 20° eine elektromotorische Kraft von 1·0183 Volt. Da für mittlere Temperatur sein Temperaturkoëffizient 0·00038 Volt beträgt, so ist

$$E = 1 \cdot 0183 - 0 \cdot 0004 \cdot (t^0 - 20) \text{Volt}$$

zu setzen.

In der physikalisch-technischen Reichsanstalt werden die Elemente folgendermaßen zusammengestellt. Das Schema ist

$$Cd - CdSO_4 - Hg_2SO_4 - Hg.$$

Für die Glasgefäße werden die **H**-Formen angewandt; am besten schmilzt man, wie in nebenstehender Figur 48, die zuleitenden Platindrähte ein. Statt des reinen Cadmiums verwendet man ein Amalgam von 1 Gewichtsteil Cadmium auf 6 Teile Quecksilber, welches bei 100° flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fest ist. Das Merkurosulfat wird mit Krystallen und einer konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat, sowie mit Quecksilber zu einer zähflüssigen Paste verrieben.

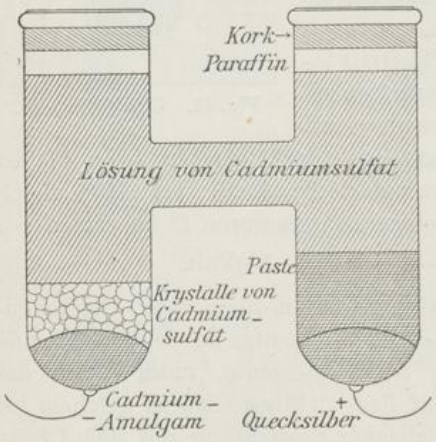

Fig. 48. Cadmium-Element.

Diese Paste wird auf der metallischen Quecksilberelektrode aufgeschichtet, die Cadmiumamalgamelektrode (die negative) wird mit einer Schicht von Cadmiumsulfatkrystallen versetzt und der übrige Teil des Gefäßes mit der gesättigten Cadmiumsulfatlösung ausgefüllt. Den Verschluß jedes Schenkels bildet eine Paraffinschicht, auf der ein dünnes Stück Kork liegt; zuletzt wird das Element mit gutem Siegellack verkittet.

Man kann natürlich auch die für das Clarkelement ge-

gebene Form für das Cadmiumelement verwenden, wie auch umgekehrt dem Clarkelement häufig (z. B. in der physikalisch-technischen Reichsanstalt) die **H**-Form gegeben wird.

Auf die Reinheit und die gleichmäßige Zusammensetzung der Materialien ist große Sorgfalt zu verwenden.

Ist das Cadmium des Handels zinkhaltig, wodurch die elektromotorische Kraft stärker beeinflußt wird, so stellt man sich am besten reines Cadmium durch Elektrolyse des Cadmiumsulfates dar. Das Cadmium löst sich leicht in Quecksilber.

Das Cadmiumsulfat des Handels enthält nur Spuren von Verunreinigungen, welche ohne Einfluß sind; man hat jedoch darauf zu achten, daß die resultierende Lösung absolut neutral ist.

Man stellt sich zu dem Zwecke gesättigte Lösungen von Cadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$) durch längeres Stehenlassen und Schütteln von Wasser mit fein pulverisiertem Salz dar, da in der Wärme nur wenig mehr gelöst wird. Zur Abstumpfung etwa vorhandener Säure digeriert man die Lösung mit frisch gefälltem und sorgfältigst ausgewaschenem Cadmiumhydroxyd und schließlich, um die von letzterem herrührende, leicht alkalische Reaktion zu zerstören, nach dem Filtrieren mit ganz reinem Merkurosulfat bei etwa 50° und filtriert vom Überschuß desselben und dem ausgeschiedenen Quecksilberoxydul ab. Die so gewonnene Lösung wird zur Füllung des Elementes benutzt.

Zu dem reinen Quecksilberoxydulsulfat setzt man, wie bereits erwähnt, fein verteilt metallisches Quecksilber zu, um das Salz stets in der notwendigen Oxydulstufe zu erhalten.