ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.

**1. Untersuchungen über Normalelemente,
insbesondere über das Weston'sche Cadmium-
element;****von W. Jaeger und St. Lindeck.**

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Inhalt: Einleitung. — I. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13 proc. Amalgam) und von Clarkelementen im Jahre 1899 und ihre Vergleichung mit älteren Elementen in demselben Jahre. — II. Wiederholung dieser Messungen im Jahre 1900 unter Ausdehnung auf ein Temperaturintervall von 0° – 30° C. — III. Herstellung von Cadmiumelementen (mit 13- und 12 proc. Amalgam) Ende 1900 und ihre Vergleichung bei 0° und Zimmertemperatur. — IV. Zusammenfassung der Resultate und Besprechung der Versuche des Hrn. Cohen.

Die genaue Kenntniss der Eigenschaften der zur Zeit hauptsächlich in Betracht kommenden Normalelemente (Clark'sche und Weston'sche Elemente) ist besonders für die Reichsanstalt von grundlegender Bedeutung, da hier alle genaueren Strom- und Spannungsmessungen nach der Compensationsmethode unter Benutzung von Normalelementen ausgeführt werden. Das Normalelement ersetzt also die gesetzlich durch das Silbervoltmeter festgelegte Einheit der Stromstärke als praktisches Normal nicht nur bei der Prüfung eingesandter Normalelemente und der Aichung von Strom- und Spannungsmessern etc., sondern auch auf anderen Gebieten (photometrische, thermoelektrische und elektrochemische Messungen).

Durch die früheren umfangreichen Untersuchungen der Reichsanstalt war bereits der Beweis geliefert worden, dass die Constanz und die Reproducirbarkeit sowohl des Clark'schen Zinksulfat-Elementes, wie des Weston'schen Cadmiumsulfat-Elementes weitgehenden Anforderungen genügen.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen war es geboten, unter Benutzung aller bisher gesammelten Erfahrungen eine grössere Zahl von Elementen sorgfältig herzustellen, die, analog

wie die Drahtwiderstände für die Widerstandseinheit, durch ihren Mittelwert das praktische Normal für die elektromotorische Kraft darstellen.

Die Unveränderlichkeit der thatsächlich allen Messungen zu Grunde liegenden Widerstandseinheit wird bekanntlich in der Reichsanstalt dadurch gesichert, dass die Manganin-Drahtnormale von Abt. I und II alljährlich untereinander verglichen werden; da diese Drahtnormale verschiedenes Alter besitzen und in verschiedener Weise benutzt werden, so bietet deren relative Uebereinstimmung schon eine grosse Gewähr dafür, dass auch der absolute Betrag ihres Mittels sich nicht geändert hat. Von Zeit zu Zeit vorgenommene Vergleichen mit den Quecksilbernormalrohren haben diese Schlussfolgerung bis jetzt stets als gerechtfertigt erwiesen.

In analoger Weise wird in der Reichsanstalt die Einheit der elektromotorischen Kraft gewährleistet. Die Herstellung einer grösseren Zahl von Normalelementen, und zwar sowohl von Clark- wie Cadmiumelementen, wird in längeren Zwischenräumen wiederholt, um dadurch einen Stamm von Elementen verschiedenen Alters zu gewinnen. Eine möglichst genaue Vergleichung dieser Elemente untereinander und die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Sorten von Elementen nach der Compensationsmethode bietet dann, wenn innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler stets dieselben Werte erhalten werden, eine ausreichende Gewähr für die Unveränderlichkeit der durch sie repräsentirten Spannungseinheit. Diese Sicherheit kann noch dadurch erhöht werden, dass in längeren Zeiträumen die beiden Sorten von Elementen direct an das Silbervoltmeter angeschlossen werden, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die mit dem Silbervoltmeter erreichte Genauigkeit wesentlich zurück bleibt hinter den relativen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der erwähnten Normalelemente nach der Compensationsmethode.

Für die Neuherstellung von Elementen kommen für die Zwecke der Reichsanstalt fast ausschliesslich Weston'sche Cadmiumelemente (mit einem Ueberschuss von Krystallen) in Betracht, die sich wegen ihres sehr kleinen Temperaturcoefficienten zu den Clarkelementen analog verhalten wie die Drahtwiderstände aus Manganin zu solchen aus den früher üblichen Materialien.

In der vorliegenden Mitteilung soll in Uebereinstimmung mit den obigen Gesichtspunkten berichtet werden über neuere Versuche an einer grösseren Zahl von Normalelementen, die im Juni 1899 und im November 1900 hergestellt worden sind. In diese Messungen wurden einbezogen eine Anzahl von früher hergestellten, bis zu 9 Jahren alten Clark- und Cadmiumelementen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern von neuem den Beweis, dass die von Hrn. Cohen *kürzlich aufgestellte Behauptung*¹⁾, *die Cadmiumelemente seien als Normalelemente unbrauchbar, der Begründung entbehrt*. Hierauf werden wir im Verlauf dieser Mitteilung noch ausführlich zurückkommen.

I. Messungen im Jahre 1899.

Herstellung neuer Elemente. Im Juni 1899 wurden von uns die folgenden Elemente hergestellt, und zwar sämtlich in der für Präcisionsmessungen allein in Betracht kommenden Rayleigh'schen H-Form:

a) 17 Weston'sche Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) bezeichnet mit a_1 bis a_{17} . Bei Zusammensetzung der Elemente wurde insbesondere die Bemerkung des einen von uns²⁾ beachtet: „Für die Cadmiumelemente empfiehlt es sich, ein etwas verdünnteres Amalgam zu nehmen, als $\frac{1}{6}$.“ Es wurde demgemäss zu den obigen Elementen und auch zu den unter c) aufgeführten, anstatt des früher empfohlenen 14,3 proc. Amalgams (1 Teil Cd auf 6 Teile Hg), 13 proc. Amalgam verwendet.

Diese Bemerkung ist, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, von besonderer Wichtigkeit.

b) 8 Clarkelemente (m_1 bis m_8). Die Elemente m_6 und m_7 wurden bald nach der Herstellung durch Springen des Glasgefässes auf der Amalgamseite unbrauchbar. Diese schon von Rayleigh beobachtete, stets am Zinkpol auftretende Erscheinung³⁾ ist

1) E. Cohen, Ann. d. Phys. 2. p. 863. 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. 34. p. 621. 1900.

2) W. Jaeger, Wied. Ann. 65. p. 110. 1898.

3) Der Sprung geht stets von der Einschmelzstelle des Platindrahtes aus und wird augenscheinlich dadurch veranlasst, dass das Zinkamalgam im Laufe der Zeit den Platindraht auch dort, wo er in das Glas eingeschmolzen ist, amalgamirt (Rayleigh, Phil. Trans. 176. p. 784. 1886); die damit verbundene Vergrösserung des Volumens des Platindrahtes zer-

ein grosser Nachteil von H-förmigen Clarkelementen gegenüber ebensolchen Cadmiumelementen, bei welchen ein Springen des Gefässes an der Amalgamseite in der Reichsanstalt noch nie beobachtet worden ist.

c) 5 Elemente (A_1 bis A_5), die analog den von der European Weston Electrical Instrument Co. in Berlin ausgegebenen Elementen eine bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Lösung von CdSO_4 enthalten. Da nach Angabe der Firma die von ihr angewandte Lösung bei $+4^\circ \text{C}$. gesättigt sein soll, so wurden zur Bereitung derselben nach Mylius und Funk¹⁾ 112,3 Teile Cadmiumsulfathydrat in 100 Teilen Wasser gelöst.

Ältere Elemente. Von älteren Elementen²⁾ wurden die folgenden in die Messungen einbezogen:

Die Clarkelemente Nr. 7 (zusammengesetzt im November 1891), 60 und 63 (Juli 1892). Die Cadmiumelemente Nr. 319, 341, 354 (April bis Juni 1894), 378 (April 1896).

Die Messungen an Nr. 7 sind in die Tab. 2 (p. 9) nicht aufgenommen, da die Krystallschicht von dem Amalgam abgehoben war; dasselbe gilt für die Elemente Nr. 60 und 63. Bei Element Nr. 60 gelang es, nach der Vorschrift von Jaeger und Kahle (l. c. p. 162), durch Oeffnen des Elementes und Erwärmen auf 40°C . den Uebelstand zu beseitigen, während bei Nr. 7, das in den Messungsreihen vom 12. und 13. Oktober 1899 etwa um 0,0002 Volt niedriger war, als der Mittelwert der übrigen Elemente, dieser Versuch durch ein Versehen missglückte. Bei Nr. 63 vergrösserte sich der Zwischenraum zwischen Krystallschicht und Amalgam infolge längerer Abkühlung auf 0°C . und das Element wurde unbrauchbar.

Auch diese Nachteile des H-förmigen Clarkelementes sind bei dem Cadmiumelement in der Anordnung der Reichsanstalt nicht vorhanden.

sprengt das Gefäss. Das elektronegativere Cadmiumamalgam bewirkt offenbar keine Amalgamirung.

Bei einer Anzahl von Clarkelementen, deren Herstellung im Gang ist, soll diesem Uebelstand durch eine, auch schon von anderer Seite benutzte, abgeänderte Form des Gefässes vorgebeugt werden, die ein Einschmelzen des Platindrahtes am negativen Pol unnötig macht.

-1) F. Mylius u. F. Funk, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft. 30. p. 824. 1897.

2) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 161. 1898; Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

Ausser den erwähnten Elementen standen noch zwei von Hrn. Carhart angefertigte Clarkelemente (Kahle'sche Form), im Folgenden als C_I und C_{III} bezeichnet, zur Verfügung. Hr. Carhart hatte die Elemente aus Amerika selbst herübergebracht und beteiligte sich bei den meisten der in Abschnitt I beschriebenen Messungen.

Messanordnung. Die Messung der elektromotorischen Kraft jedes einzelnen Elementes erfolgte mit einem verbesserten Modell¹⁾ des Feussner'schen Compensationsapparates, dessen Correctionen genau ermittelt waren. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers erlaubte $5 \cdot 10^{-6}$ Volt mit Sicherheit abzulesen.

Zunächst wurden in den Beobachtungsreihen vom 12. bis 25. X. 99 die oben aufgeführten Elemente in einem und demselben, etwa 20 Liter haltenden Petroleumbad bei Zimmertemperatur verglichen. Durch kleine, von einem Elektromotor angetriebene Pumpen war für gute Circulation des Petroleums gesorgt. Die Temperatur des Bades konnte durch Regeln der Zimmertemperatur sehr constant gehalten werden; zwei sorgfältig verglichene, in zehntel bez. zwanzigstel Grad geteilte Thermometer dienten zur Ermittlung der Temperatur des Bades, die auf wenige hundertel Grad verbürgt werden kann.

Am 6. XI. brachte man sodann die in einem kleinen Petroleumbad befindlichen Clarkelemente in einen auf 0° gehaltenen Thermostaten, der von Kahle bei der absoluten Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes bei 0° mittels des Helmholtz'schen Dynamometers benutzt worden war.²⁾ Die Elemente blieben 5 Tage lang auf 0° C. Die erste der acht in Tab. 2 aufgeführten Messungsreihen bei 0° fand statt, nachdem die Elemente 5 Stunden von Eis umgeben waren. Am 13. XI. Vormittags wurden sie wieder aus dem Eis entfernt und an den beiden nächsten Tagen mit einer grösseren Zahl von Cadmiumelementen bei Zimmertemperatur verglichen.

Die Tab. 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Messungen

1) Der Apparat wird in einem der nächsten Hefte der Zeitschr. f. Instrumentenk. abgebildet werden; eine kurze Beschreibung findet sich bereits in einer Arbeit von Lindeck und Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 291. 1900.

2) Vgl. K. Kahle, Wied. Ann. 59. p. 570. 1896.

an den oben aufgeführten Cadmium- und Clarkelementen mit Ausnahme der 5 Elemente A_1 bis A_5 mit verdünnter Lösung, über die weiter unten noch einige Angaben folgen, und der zwei Hrn. Carhart gehörigen Elemente C_1 und C_{III} . Bei den Messungen vom 12., 13. und 19. X. waren die letzteren durchschnittlich um 0,0001 bez. 0,0003 Volt höher als der Mittelwert der übrigen Clarkelemente. Es zeigt sich auch hier wieder, wie nahe übereinstimmende Werte für die elektromotorische Kraft von Clarkelementen erhalten werden, die von verschiedenen Beobachtern aus verschiedenen Materialien vorschriftsgemäss hergestellt sind. Das Element C_{III} wurde bald nach den obigen Messungen durch dieselbe Ursache unbrauchbar, wie die meisten H-förmigen Clarkelemente, nämlich durch Springen des Gefässes am Zinkpol. Das Element C_1 ist bei sämtlichen im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen ein Jahr später benutzt worden und zeigt auch dann noch bei Zimmertemperatur um rund 0,0001 Volt höher als das Mittel der übrigen Clarkelemente (vgl. die Reihen 1, 2, 3 und 56 in Tab. 4 p. 22 u. 27).

In den Tab. 1 und 2 ist zunächst, getrennt für die Cadmium- und die Clarkelemente, die Abweichung jedes einzelnen Elementes vom Mittelwert der betreffenden Reihe (Element minus Mittelwert) in hunderttausendtel Volt angegeben; ausserdem ist der jenem Mittelwert entsprechende Compensationswiderstand in Ohm aufgeführt, und zwar mittels der folgenden Formeln¹⁾ für die Cadmiumelemente auf 20° C., für die Clarkelemente auf 15° C. bezogen (bez. bei 0° für die Clarkelemente direct gemessen):

Für das Clarkelement:

$E_t = 1,4328 - 0,00119(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2$ int. Volt,
für das Cadmiumelement (mit gesättigter Lösung):

$E'_t = 1,0186 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)^2$ int. Volt.

Bei den Messungen im October 1899 wurde ein älterer Compensator benutzt und die Compensationsstromstärke zu 0,001 Amp. gewählt. Die hundertel Ohm in den Compensationswiderständen wurden hierbei durch Interpolation des Galvanometerausschlages erhalten. Vom November ab stand ein anderer Compensator zur Verfügung, der mit einer Strom-

1) Vgl. W. Jaeger u. K. Kahle, l. c. p. 170 u. 171.

stärke von 0,0001 Amp. zu messen erlaubte, sodass die Notwendigkeit der Interpolation wegfiel und die hunderttausendstel Volt unmittelbar an der Dekade von 0,1 Ohm im Compensator abgelesen werden konnten.

Bei den an verschiedenen Tagen ausgeführten Beobachtungsreihen benutzte man nicht stets dieselben Normalelemente zur Einstellung des Compensationsstromes; auch wurde kein Wert darauf gelegt, den letzteren genau auf den Betrag von 0,001 bez. 0,0001 Amp. zu bringen. Man begnügte sich mit einer möglichst grossen Constanz des Stromes, während der absolute Betrag um 0,01—0,02 Proc. vom Sollwert abweichen konnte, da dies für das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten und für die Differenzen der einzelnen Elemente vom Mittelwert innerhalb derselben Beobachtungsreihe ohne jeden Belang ist. Infolge dessen sind aber die in der Spalte „Mittelwerte des Compensationswiderstandes“ aufgeführten Zahlen für die verschiedenen Beobachtungsreihen derselben Elementengattung nicht streng vergleichbar, sodass aus dem Grad ihrer Uebereinstimmung kein Schluss auf die Constanz der Normalelemente während der ganzen, einen Monat dauernden Beobachtungsreihe oder auf die Grösse der zufälligen Beobachtungsfehler gezogen werden darf. Hierzu sind nur die für das Verhältnis $\text{Cl}_{15^\circ}:\text{Cd}_{20^\circ}$ (bez. $\text{Cl}_{0^\circ}:\text{Cd}_{20^\circ}$ nach dem Constantwerden) erhaltenen Werte geeignet (Tab. 2).

Wie man sieht, ist die erreichte Genauigkeit und die Constanz der Elemente eine sehr hohe; so ist die *grösste Abweichung der für das Verhältnis $\text{Cl}_{15^\circ}:\text{Cd}_{20^\circ}$ gefundenen Zahlen von ihrem Mittel nur 0,002 Proc.*

Von besonderer Wichtigkeit ist die hervorragend gute Uebereinstimmung der Elemente a_1 bis a_{17} untereinander: *Die grösste Abweichung zweier Elemente beträgt 0,00003 Volt.*

Dies übertrifft noch beträchtlich die innere Uebereinstimmung der früher hergestellten Cadmiumelemente (mit 14,3 proc. Amalgam), was wahrscheinlich mit den bei diesem Amalgam in tieferen Temperaturen manchmal auftretenden Unregelmässigkeiten zusammenhängt. Die Einführung des 13 proc. Amalgams scheint sich also, ganz abgesehen von den weiter unter zu besprechenden Vorzügen, als ein grosser Fortschritt zu erweisen. Aber auch die älteren Cadmiumelemente stimmen nicht nur

Tabelle 1.
Cadmiumelemente.

[illegible]

Datum 1899	Beob- achtungs- temperatur in Grad C.	Abweichung vom Mittelwert in 10 ⁻⁵ Volt (Element minus Mittelwert)							Mittelwert des Compensationswider- standes in Ohm		Cl ₁₅₀ : Cd ₂₀₀	Cl ₁₀₀ : Cd ₂₀₀
		m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	m ₅	m ₆	m ₈	auf 15° C. umgerechnet	bei 0°		
12. X.	18,40	- 2	- 2	- 1	0	+ 4	+ 2,5	+ 2,5	1432,86	—	1,40682	—
13. X.	18,35	+ 2,5	+ 2	+ 2	+ 1,5	+ 3	- 1,5	+ 3	1432,81	—	1,40676	
19. X.	17,95	+ 1	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,5	+ 2	—	+ 2,5	1432,86	—	1,40678	
25. X.	17,60	+ 4	+ 3	+ 3	+ 2	+ 2	- 9	+ 5	1432,98	—	1,40679	
6. XI. ¹⁾	0	- 32	+ 19	+ 19,5	+ 18	- 50	+ 7	+ 18	—	14488,6	—	[1,42231 ₅] ³⁾ [1,42275 ₅] [1,42278] [1,42281 ₅ 1,42283 1,42282 1,42283 1,42283
7. XI.	0	- 26	+ 9	+ 10,5	+ 10,5	- 6	+ 8,5	+ 8,5	—	14490,9	—	
7. XI.	0	- 24,5	+ 9	+ 10	+ 10,5	- 4,5	+ 8,5	- 8	—	14491,0 ₆	—	
8. XI.	0	- 15	+ 6,5	+ 7	+ 7	- 1	+ 8	- 12	—	14491,8	—	
9. XI.	0	- 9	+ 5	+ 5,5	+ 5,5	- 2	+ 6,5	- 13	—	14491,5	—	Mittel: 1,42280
9. XI.	0	- 8	+ 5	+ 5,5	+ 5,5	- 1,5	+ 6,5	- 12,5	—	14491,0	—	
10. XI.	0	- 5	+ 5	+ 5	+ 4,5	- 1	+ 6	- 14	—	14490,8	—	
11. XI.	0	- 3	+ 4,5	+ 4	+ 4	- 0,5	+ 5	- 15	—	14490,6	—	
14. XI. ²⁾	17,55	{ 0	+ 1	+ 1	+ 3	+ 12	+ 1	- 16 }	14329,0	—	1,40680	Mittel: 1,42283
14. XI.	17,61	{ 0	+ 1	+ 0,5	+ 2	+ 11	+ 1	- 16 }	14329,0 ₅	—	1,40679 ₅	
14. XI.	17,70	+ 1	+ 2	+ 1	+ 0,5	+ 5	+ 3	- 14	14328,5	—	1,40677	
15. XI.	17,23	+ 1	+ 2	+ 2	+ 2,5	+ 5	+ 2	- 13	14328,6	—	1,40678	
15. XI.	17,25	0	+ 2	+ 2	+ 1	+ 2	+ 3	- 13	—	—	—	Mittel: 1,40679

1) Die Elemente standen seit 5 Stunden in Eis.

2) Die Elemente waren seit 24 Stunden aus dem Eis in Zimmertemperatur gebracht.

3) Die eingeklammerten Zahlen sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

untereinander, sondern auch mit den neuen Elementen recht befriedigend überein. Im nächsten Abschnitt dieser Abhandlung bietet sich Gelegenheit, an der Hand eines sehr viel grösseren Beobachtungsmateriales hierauf eingehend zurückzukommen.

Für die Clarkelemente sei nur noch auf die auffallende Thatsache hingewiesen, dass es *längere Zeit* (etwa 2 Tage) dauert, bis sie bei 0^0 einen constanten Wert angenommen haben; dagegen haben sie schon einen Tag nach dem Herausnehmen aus dem Eis die ihrer Temperatur zukommende elektromotorische Kraft, sodass also bei 0^0 vielleicht Umwandlungserscheinungen im Zinkamalgam auftreten — ähnlich wie bei Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam, wenn auch in weit geringerem Maasse — worauf auch Hr. Cohen l. c. kürzlich hingewiesen hat.

Das hauptsächlichste Zahlenergebnis der Messungen im Jahre 1899 ist folgendes:

$$\text{Cl}_{15^0} : \text{Cd}_{20^0} = 1,40679,$$

$$\text{Cl}_{0^0} : \text{Cd}_{20^0} = 1,42283;$$

hieraus berechnet sich

$$\text{Cl}_{0^0} - \text{Cl}_{15^0} = 0,01634 \text{ Volt.}$$

Die Zahlen für die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte wurden erhalten, indem man die in den Tab. 1 u. 2 zu der gleichen Reihe gehörigen Mittelwerte der Compensationswiderstände ineinander dividirte. Die in Tab. 2 eingeklammerten Zahlen für das Verhältniss $\text{Cl}_{0^0} : \text{Cd}_{20^0}$ sind bei dem obigen Mittelwert aus dem oben erwähnten Grunde nicht berücksichtigt. Eine Zusammenstellung der zu anderen Zeiten erhaltenen Ergebnisse für das Verhältniss der beiden Elementengattungen findet sich p. 46.

Es seien nun noch die Messungen an den Elementen A_1 bis A_5 mit verdünnter Lösung zusammengestellt.

Datum 1899	Abweichung vom Mittelwert in 10^{-5} Volt (Element minus Mittel)					Mittlerer Compensationswiderstand	
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	Ohm	bei
12. X.	− 8 ₅	− 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4	+ 3	1018,97 ₅	18,5 ^o
13. X.	− 8 ₅	− 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4 ₅	+ 2 ₅	1018,97 ₅	18,3
19. X.	− 8 ₅	− 1 ₅	+ 2 ₅	+ 4 ₅	+ 3 ₅	1018,98 ₅	18,0

Durch Vergleichung mit den entsprechenden Compensationswiderständen für die Cadmiumelemente in Tab. 1 findet man, dass die obigen Elemente A_1 bis A_5 bei den drei Messungsreihen eine um

$$0,00046_5$$

$$45_5$$

$$44_5$$

im Mittel 0,00045 Volt

höhere elektromotorische Kraft besaßen als die Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung bei 20° C., in guter Uebereinstimmung mit den Angaben von Jaeger und Kahle (l. c. p. 162, Anmerk.).

Die Abweichungen der Elemente A_1 bis A_5 untereinander, die zu derselben Zeit und aus denselben Materialien wie die Elemente a_1 bis a_{17} hergestellt wurden, sind grösser, wie die der letzteren. Ein Jahr später sind die Unterschiede noch beträchtlicher (vgl. Tab. 4), sodass für Messungen, welche die höchste zur Zeit erreichbare Genauigkeit anstreben, Elemente mit gesättigter Lösung vorzuziehen sind.

II. Messungen an älteren Elementen im Jahre 1900.

Die folgenden Messungen sind zum Teil veranlasst durch die eingangs erwähnten Veröffentlichungen des Hrn. E. Cohen (vgl. p. 3) über die angebliche Unbrauchbarkeit des Cadmiumelementes als Normalelement. Die von ihm beobachteten Unregelmässigkeiten beziehen sich *nur auf Elemente mit Cadmiumamalgam von 14,3 proc. Cadmiumgehalt*. Wir vermuteten, dass die im vorigen Abschnitt beschriebenen Elemente vom Juni 1899 mit 13 proc. Amalgam diese Abweichungen nicht zeigen würden. Bei den Elementen mit 14,3 proc. Amalgam war von seiten der Reichsanstalt schon im Jahre 1896 auf die Abweichungen hingewiesen worden, welche diese Elemente in der Nähe von 0° zeigen¹⁾; es war aber durch gleichzeitige Untersuchungen festgestellt worden²⁾, dass auch diese Elemente von ca + 10° an als Normalelemente brauchbar sind.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 583. 1896.

2) Erst kürzlich veröffentlicht; vgl. W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 317. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 123. 1901.

Die Messungen mit den Normalelementen sollten deshalb diesmal in einem grösseren Umfang vorgenommen werden, als die vorjährigen, um besonders auch das Verhalten der Elemente bei tieferen Temperaturen (zwischen 0° und $+10^{\circ}$) nochmals zu prüfen. Hiermit sollte verbunden werden eine Controle der in den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt für die Clark- und Cadmiumelemente mitgeteilten Temperaturformeln, sowie des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte beider Elementensorten. Das Verhalten der Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam war nochmals in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen und gleichzeitig das Verhalten aller Elemente in Bezug auf thermische Nachwirkung, die besonders bei den Clark'schen Elementen zum Teil grosse Werte erreicht, zu studiren.

Als Normal der elektromotorischen Kraft diente bei diesen Messungen der Mittelwert aus den elektromotorischen Kräften der fünf mit a_8 bis a_{10} bezeichneten Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung und 13 proc. Amalgam, hergestellt im Juni 1899. Diese wurden während der folgenden Messungen stets auf Zimmertemperatur gehalten.

Die anderen Elemente, welche auf verschiedene Temperaturen zwischen 0° und 30° gebracht wurden, waren die folgenden:

I. Eine Gruppe von 12 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; hierzu wurden gewählt 12 der im Juni 1899 hergestellten Elemente, nämlich a_1 bis a_6 und a_{11} bis a_{17} .

II. Eine Gruppe von 8 älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam und gesättigter Lösung; und zwar Nr. 341, 354, 361, 363, 364 und 368 aus dem Jahre 1894, Nr. 378 von 1896¹⁾ und Element O von 1897.

III. Eine Gruppe von 5 Cadmiumelementen mit 13 proc. Amalgam und bei $+4^{\circ}$ gesättigter Lösung, nämlich die im Juni 1899 hergestellten Elemente A_1 bis A_5 .

IV. Eine Gruppe von 6 Clark'schen Elementen, nämlich

1) W. Jaeger u. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 164. 1898; Wied. Ann. 65. p. 931. 1898.

die im Juni 1899 hergestellten Elemente m_2 , m_3 , m_4 und m_8 , ferner Nr. 60 vom Juli 1892 und C_1 (vgl. hierzu p. 4), im ganzen also 31 Elemente.

Von den hier benutzten älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam war aus früheren Untersuchungen bekannt¹⁾, dass sie zum Teil in tieferen Temperaturen abweichende Werte ergaben; diese Elemente zeigten damals bei 0° um die folgenden Beträge *höher*, als der normale Mittelwert:

Nr.	354	361	363	364	368
um	1,3	0,3	0,9	0,3	1,1 Millivolt,

während Nr. 378 als normal befunden war (Abweichung innerhalb 2 Zehntausendtel). Die Elemente Nr. 341 und O sind damals nicht mitgemessen worden.

Diese 31 Elemente waren in einem gemeinsamen Petroleumbad montirt, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte.

Versuchsanordnung.

Um eine so grosse Anzahl von Elementen zugleich auf die gewünschte Temperatur zu bringen und diese längere Zeit constant halten zu können, musste ein Behälter von genügend grossen Dimensionen eingerichtet werden.

Hierzu diente der Zinkkasten aa (Fig. 1) mit einer Grundfläche von 32×45 cm und etwa 18 cm Höhe; bei den Messungen war er mit etwa 18 Liter Petroleum bis zur Linie pp gefüllt, in das die Elemente, die am oberen Ende mit Siegellack verschlossen waren, völlig eintauchten.

An zwei diagonal gegenüberliegenden Ecken des Kastens waren Turbinenrührer angebracht, die unten mit langen horizontalen Ansatzröhren versehen waren und durch einen Elektromotor von aussen angetrieben wurden. Die Elemente standen, um bessere Temperaturverhältnisse zu erzielen und um sie bequemer montiren zu können, auf einem Zinkblech bb , das durch Messingstangen cc mit dem übergreifenden Deckel dd

1) W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 320. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 128. 1901.

des Kastens verschraubt war und auf diese Weise mit dem Deckel gleichzeitig aufgehoben werden konnte.

Fig. 1. (1/10 nat. Gr.)

Die unteren Enden der Stangen *c* ruhten auf dem Boden des Zinkkastens. Diese Einrichtung ermöglichte es, die Elemente bequem an die Zuleitungsdrähte anzulöten, ehe sie in den Zinkkasten eingesetzt wurden. Die von den Elementen aus-

gehenden Drähte waren durch ein Glasrohr *g* nach aussen geführt; aus der Figur ist ersichtlich, in welcher Weise dieses mittels einer von drei Messingstangen *e* (die dritte in Fig. 1 nicht gezeichnet) getragenen Hülse, in die es eingekittet war, mit dem Zinkblech *b b* in fester Verbindung stand. Der Deckel *d* trug eine das Glasrohr *g* mit Spielraum umschliessende Manschette.

Um die Zahl der nach aussen führenden Drähte zu vermindern, wurden die negativen Pole aller Cadmiumelemente und ebenso die aller Clarkelemente verbunden; die beiden negativen Poldrähte, die von den übrigen Drähten durch Glasröhrchen noch besonders isolirt waren, führten nach einem Umschalter, der mit der negativen Messklemme des Compensationsapparates in Verbindung stand.

Die positiven Pole der Elemente waren durch gesonderte Drähte mit den Klemmen eines vielpoligen Umschalters verbunden, der an die positive Klemme des Compensationsapparates angeschlossen war (in betreff dieses Compensationsapparates vgl. p. 5). Alle Drähte waren doppelt mit Seide umspunnen und mit Schellacklösung getränkt; die Isolation derselben wurde als vollkommen ausreichend befunden. Das obere Ende des Glasrohres *g* war zur Vermeidung von Luftströmungen dicht abgeschlossen.

Die Temperatur des Petroleums im Kasten *aa* wurde mit zwei Thermoelementen aus Eisen-Constantan gemessen, die an zwei diagonal gegenüberliegenden Stangen *c* befestigt waren.

Der Zinkbehälter *a* stand auf Holzklötzen in einem grösseren, in der unteren Hälfte doppelwandigen Blechkasten *ff* von 72×72 cm Bodenfläche und etwa 40 cm Höhe. Dieser Kasten wurde mit Eis oder verschieden temperirtem Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch Nachgiessen von warmem Wasser bez. Einwerfen von Eisstücken bei den grossen Flüssigkeitsmassen leicht constant gehalten werden konnte. Durch einen zweiteiligen eisernen Deckel mit entsprechenden Aussparungen war der Kasten nach oben abgeschlossen. Zum besseren Wärmeschutz war er noch von einer mit Holzwohle gefüllten Umkleidung umgeben und in einem Abstand von etwa 7 cm vom Deckel des Kastens *f* durch dicke Holzbretter abgedeckt.

Für die Versuche bei 0° wurde das Eis im Kasten f bis zum Deckel aufgehäuft (in der Figur durch Kreuze angedeutet), bei den anderen Temperaturen reicht das Wasser etwa bis zur strichpunktirten Linie ww .

Ausführung der Messungen.

Der 0,1 Milliampere betragende Messstrom des Compensationsapparates wurde mit dem auf Zimmertemperatur befindlichen Cadmiumelement a_{10} auf halbe Hunderttausendtel seines Wertes nach der auf p. 6 mitgetheilten Formel eingestellt.

Der bei diesen Versuchen benutzte Accumulator blieb wochenlang mit dieser Stromstärke geschlossen, wodurch es erreicht wurde, dass während einer etwa eine halbe Stunde dauernden Versuchsreihe die Stromstärke sich höchstens um ein Hunderttausendtel ihres Betrages änderte. Dieser Aenderung wurde durch mehrfache Controle der Einstellung im Verlauf der Reihe Rechnung getragen, sodass ein Hunderttausendtel Messgenauigkeit sicher verbürgt werden kann. Die Empfindlichkeit des benutzten du Bois-Rubens'schen Galvanometers war derart, dass einem hunderttausendtel Volt des zu messenden Elementes etwa 3 mm Ausschlag entsprachen.

Die übrigen mit a_{10} in einem besonderen Petroleumbad auf Zimmertemperatur befindlichen Elemente a_6 bis a_9 zeigten stets bis auf wenige Hunderttausendtel die gleiche elektromotorische Kraft wie a_{10} (vgl. Tab. 3), sodass auch der Mittelwert der 5 Elemente a_6 bis a_{10} nie mehr als zwei Hunderttausendtel von dem mit a_{10} eingestellten Wert abweicht. Um von zufälligen Fehlern bei der Einstellung möglichst unabhängig zu werden, wurde dieser *Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10} der Berechnung aller Endresultate als Normalwert zu Grunde gelegt* (vgl. p. 19).

Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen *unmittelbaren Beobachtungszahlen* stellen unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft des Elementes a_{10} genau dem Formelwert entspricht, die absoluten Werte der betreffenden Elemente in int. Volt dar. Für die Cadmiumelemente brauchten keine Correctionen wegen der Widerstände des Compensationsapparates

angebracht zu werden, für die Clarkelemente betrug die Correction etwa $\frac{4}{100000}$ der elektromotorischen Kraft.

Die *Temperaturmessung* des Petroleumbades, in dem die 31 Elemente standen, wurde mittels der beiden bereits erwähnten Thermoelemente durch directen Ausschlag des Galvanometers vorgenommen. Die in Glasröhren befestigten äusseren Lötstellen jedes Thermoelementes befanden sich in einem anderen Petroleumbad, dessen Temperatur etwa auf die Höhe der zu messenden Temperatur gebracht wurde; man hatte dadurch immer nur mit kleinen Ausschlägen des Galvanometers zu arbeiten. Für die Versuche bei 0° standen die äusseren Lötstellen ebenfalls in Eis, bei den anderen Versuchen wurde die Temperatur des Bades, in dem sie sich dann befanden, mit einem gut verglichenen, in $\frac{1}{10}$ Grad getheilten Einschlussthermometer auf $\frac{1}{100}$ Grad gemessen. Die Unsicherheit der Temperaturmessung infolge der Inhomogenitätsströme in den Thermoelementen, die allerdings gemessen und berücksichtigt wurden, und wegen des herausragenden Fadens des Thermometers dürfte einige Grad nicht übersteigen. Diese Genauigkeit ist für die Cadmiumelemente ohne weiteres ausreichend, und für die Clarkelemente ebenfalls, wenn man berücksichtigt, dass bei diesen Elementen durch die thermischen Nachwirkungserscheinungen viel grössere Ungenauigkeiten bedingt werden, als einige Hunderttausendtel, die der erwähnten Temperaturunsicherheit entsprechen. Auch werden die durch die Temperaturunsicherheit bedingten zufälligen Fehler noch erheblich verringert durch die grosse Zahl der angestellten Versuche.

Die Empfindlichkeit der Thermoelemente bei verschiedenen Temperaturen wurde direct durch den Ausschlag des hierbei benutzten Galvanometers (d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens & Halske mit 200 Ohm Widerstand) ausgewertet, indem die beiden Lötstellen auf einen Temperaturunterschied von ca. 5° C. gebracht wurden.

Der (einseitige) Galvanometerausschlag betrug bei t° (Mitteltemperatur der beiden Lötstellen) für einen Grad Temperaturunterschied der Lötstellen

$$15,11 + 0,014 \, t \text{ Millimeter.}^1)$$

1) Die Thermoelemente bestanden aus demselben Drahtmaterial wie die in den Wissenschaftlichen Abhandlungen der Reichsanstalt 3.

Ergebnisse der Messungen.

a) *Reihe 1 bis 3.* — Bei den ersten drei Versuchsreihen (Tab. 3 u. 4, Reihe 1, 2, 3) war die Anordnung der Versuche eine andere, als vorstehend beschrieben wurde. Alle p. 12 erwähnten Elemente befanden sich bei diesen Reihen (einschliesslich der Cadmiumelemente a_6 bis a_{10}) in einem gemeinsamen, in einem Thermostaten stehenden Petroleumbad; die Temperatur des Bades wurde durch Quecksilberthermometer ermittelt.

Man erhielt so eine directe Vergleichung der Cadmiumelemente a_6 bis a_{10} mit allen anderen Elementen bei $17,66^\circ$, nachdem sich dieselben sehr lange Zeit auf Zimmertemperatur befunden hatten.

Die im Jahre 1899 hergestellten Cadmiumelemente a_1 bis a_{17} mit gesättigter Lösung und 13 proc. Amalgam zeigen, wie bei den früheren Messungen (vgl. Tab. 1 p. 8) eine sehr gute Uebereinstimmung, da die Abweichungen von dem Mittelwert nur bis zu drei Hunderttausendteln betragen.

Die Mittelwerte der mit a bezeichneten Cadmiumelemente in den drei ersten Reihen (Tab. 3 und Gruppe I von Tab. 4) sind bei $17,66^\circ$:

Reihe	1	2	3
für die 5 Elemente a_6 bis a_{10} :	1,01869 ₈	69 ₀	69 ₅
für die 12 anderen Elemente a :	1,01871 ₀	71 ₀	70 ₈
<hr/>			
Mittel der 17 Elemente a :	1,01870 ₅	70 ₄	70 ₄
Gesamtmittel: 1,01870 ₄ .			

Bei den älteren Cadmiumelementen (Gruppe II von Tab. 4) sind die Abweichungen zum Teil grösser (etwa bis zu 1 Zehn-

p. 308. 1900 beschriebenen. Die Empfindlichkeit derselben war dort zwischen 0° und 120° bestimmt zu:

$$de/dt = 52,25 + 0,0560 t - 0,000183 t^2 \text{ Mikrovolt.}$$

Da der Widerstand des obigen Galvanometers von der Temperatur nur wenig abhängig ist, so müssen innerhalb des benutzten Temperaturbereichs die aus beiden Formeln berechneten Zahlen für jede Temperatur nahe proportional sein, was auch der Fall ist.

tausendtel vom Mittel). Die Mittelwerte sind für diese Elemente bei derselben Temperatur 17,66°:

Reihe	1	2	3
	1,01877 ₂	75 ₈	76 ₉ ,

also das Gesamtmittel 1,01876₆.

Der Mittelwert der älteren Cadmiumelemente ist somit nur um 6 hunderttausendtel Volt höher als der der neuen, etwas anders zusammengesetzten Elemente.

Dies Ergebnis ist mit demjenigen des vorigen Jahres in guter Uebereinstimmung; es hat also seit dieser Zeit keine relative Aenderung der Cadmiumelemente, die aus verschiedener Zeit stammen, stattgefunden; hieraus kann man auch einen Schluss auf die absolute Unveränderlichkeit der einzelnen Elementengruppen ziehen.

Da, wie ersichtlich, der Mittelwert der 5 Elemente a_6 bis a_{10} sowohl mit dem Gesamtmittel aller Elemente a_1 bis a_{17} , als auch mit dem der älteren Cadmiumelemente in so naher Uebereinstimmung steht, so erscheint es vollkommen gerechtfertigt, in Bezug auf den allen Messungen zu Grunde gelegten Normalwert in der auf p. 16 angegebenen Weise zu verfahren.

Ueber den mutmaasslichen Grund der geringeren inneren Uebereinstimmung der Elemente mit 14,3 proc. Amalgam vgl. p. 7.

Auch die Cadmiumelemente mit ungesättigter Lösung (Gruppe III, Tab. 4) zeigen trotz des 13 proc. Amalgams, ebenso wie im Vorjahr, keine so gute Uebereinstimmung wie die mit a bezeichneten Elemente. Der absolute Wert von A_1 bis A_5 , bezogen auf die Cadmiumelemente mit gesättigter Lösung, ist um etwa 2 zehntausendtel Volt kleiner geworden, was vielleicht auf eine Zunahme der Concentration der Cadmiumsulfatlösung infolge von Verdunstung aus den nicht ganz dicht schliessenden Gefässen zurückzuführen ist.

b) *Reihe 4 bis 56.* — Der Uebersichtlichkeit wegen sind die gleichzeitig angestellten Beobachtungen mit den Elementen a_6 bis a_{10} und die mit allen übrigen Elementen in getrennten Tabellen untergebracht (Tab. 3 u. 4). Die Zusammengehörigkeit ergibt sich aus den Reihennummern. Zeit und Stunde der Messung sind nur im Kopf der Tab. 4 an-

Tabelle 3.
Cadmiumelemente a_6 bis a_{10} bei Zimmertemperatur (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temp.	17,66	17,66	17,65	19,0	17,6	17,8	18,0	17,8	16,5	16,4	16,6	16,2	16,4	16,2
a_{10}	1,01868	—	868	864	869	868	867	868	872 ₆	873	872	874	873	874
a_9	867	867	868	865	869	868	866 ₉	867	872	873	872	873	872 ₉	873
a_8	869 ₅	—	869 ₈	865	870	869	868	868 ₆	874	875	874	876	875	875
a_7	871	871	871	866 ₆	872	870	869 ₆	870	876	877	876	878	877	878
a_6	871	—	871	866	871 ₅	870	869	870	876	877	876	878	877	875
Mittel	1,01869 ₃	869 ₀	869 ₈	865 ₈	870 ₈	869 ₀	868 ₀	868 ₇	874 ₁	875 ₀	874 ₀	875 ₈	874 ₉	875 ₀
auf 20° C. reducirt	1,01860 ₈	860 ₅	861 ₀	861 ₆	861 ₆	861 ₀	860 ₇	860 ₇	861 ₆	862 ₁	861 ₉	862 ₃	862 ₀	861 ₅

Reihe	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Temp.	16,6	16,9	16,5	17,0	16,4	16,5	16,6	16,3	16,9	16,4	16,5	17,3	18,4	17,8
a_{10}	1,01872	871	872 ₅	871	873	872 ₅	872	873	871	873	872 ₆	870	866	868
a_9	871	871	872	870	872	871 ₈	871 ₈	871 ₈	870	872	871 ₅	869	865	866
a_8	873	872	873 ₆	872	874	873	873 ₅	874	871 ₆	873 ₅	873 ₅	870	866	868
a_7	876	875	876	874	876 ₆	876	876	876	874	876	875 ₅	872	868	870
a_6	875	874	876	874	876	875	876	876	873 ₆	875 ₅	875	871 ₅	867	869 ₅
Mittel	1,01873 ₄	872 ₈	874 ₀	872 ₂	874 ₃	873 ₅	873 ₈	874 ₁	872 ₀	874 ₀	873 ₆	870 ₅	866 ₄	868 ₃
auf 20° C. reducirt	1,01861 ₃	861 ₅	861 ₅	861 ₄	861 ₄	861 ₀	861 ₇	860 ₉	860 ₉	861 ₁	861 ₁	860 ₈	860 ₅	860 ₃

Reihe	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Temp	17,1	18,3	19,0	18,8	17,2	17,4	16,6	16,7	16,7	17,5	18,2	18,9	19,5	18,2
a_{10}	1,01870	866	864	864 ₅	870	869 ₆	872	872	872	869	866 ₅	864	862	866 ₅
a_6	869	864	862 ₅	863	868	867 ₅	869	871	870 ₅	868	865	862 ₅	861	865 ₅
a_9	870	865	864	864	869 ₅	869 ₅	871 ₅	873 ₅	872 ₅	869	866	863 ₅	861 ₅	866
a_7	872	867	865	865 ₅	871	871	874	874 ₅	874 ₅	871	868	864 ₅	862 ₅	868
a_6	872	867	865	865	871	870 ₅	873 ₅	875	874 ₅	871	868	864 ₅	862 ₅	867 ₅
Mittel	1,01870 ₆	865 ₈	864 ₁	864 ₄	869 ₉	869 ₆	872 ₆	873 ₂	872 ₅	869 ₆	866 ₇	863 ₈	861 ₉	866 ₇
auf 20° C. reducirt	1,01860 ₁	859 ₉	860 ₄	860 ₀	859 ₉	860 ₂	859 ₉	861 ₄	861 ₀	860 ₆	860 ₁	859 ₇	860 ₁	860 ₁

Reihe	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Temp.	18,1	18,4	19,6	18,8	18,3	19,3	19,2	18,0	17,4	17,8	18,1	17,2	17,9 ₅	19,8
a_{10}	1,01867	866	861 ₅	864 ₅	866	862 ₅	863	867	869 ₅	868	867	870	867 ₅	860 ₈
a_9	864	864	859 ₉	863	865	861	862	865 ₅	868 ₅	867 ₅	866 ₅	868 ₅	866 ₅	859
a_8	866	865	861	863	866	862	862	866 ₅	870	868 ₅	868	870 ₅	867 ₅	859 ₅
a_7	868	867	862	865	867	861 ₅	863	868	872	870 ₅	869 ₆	872 ₅	869 ₅	861
a_6	868	867	862	865	867	862 ₅	862 ₅	868	872	870 ₅	869	872 ₅	869	861
Mittel	1,01866 ₆	865 ₈	861 ₂	864 ₁	866 ₂	861 ₉	862 ₅	867 ₀	870 ₄	869 ₀	868 ₀	870 ₈	868 ₀	860 ₂
auf 20° C. reducirt	1,01859 ₇	859 ₉	859 ₇	859 ₇	860 ₀	859 ₃	859 ₅	859 ₇	861 ₀	861 ₀	861 ₁	860 ₇	860 ₅	859 ₄

Tabelle 4.

Reihe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeit	15. IX. 00 1 ^h 00	15. IX. 2 ^h 45	17. IX. 12 ^h 45	1. X. 5 ^h 25	2. X. 7 ^h 55	2. X. 11 ^h 30	2. X. 2 ^h 35	3. X. 11 ^h 53	4. X. 1 ^h 00	5. X. 1 ^h 10
Temp.	17,66	17,66	17,65	0	0	0	0	0	0	0
Äendrg. in 0,01°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01872	872	872	894	898	894	895	895	897	898 ₅
a_2	872	—	872	894	898	894	895	896	898	900 ₅
a_3	871 ₅	871 ₅	871 ₅	898	904	902	902 ₅	900 ₅	901	902
a_4	872	—	872	894 ₅	898	894	895	895	896	897 ₅
a_5	870	870	869 ₅	876	878	873	875	879 ₅	884	887
a_{11}	872	872	872	889	896	893	892	892	895	895 ₅
a_{12}	871	872	871	886	892	888	888	888	891	892 ₅
a_{13}	871	871	870	887 ₅	891	887	887	887	890	891
a_{14}	870	870	869	882	886	882	882	884	889	890
a_{15}	871	871	870 ₅	889 ₅	893 ₅	890	890	889 ₅	893	893
a_{16}	870	870	870	885	889	886	885	886 ₅	890	892
a_{17}	870	870	869 ₅	883	884	880	879 ₅	881	885	886
Mittel	1,01871 ₀	871 ₀	870 ₈	888 ₂	892 ₈	888 ₆	888 ₈	889 ₅	892 ₄	893 ₅
Reduc.	1,01870 ₂	870 ₅	869 ₈	886 ₆	890 ₇	887 ₆	888 ₁	888 ₈	890 ₈	891 ₇

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01875 ₅	875	875	894	908	911	911	912	917	920
354	881	881	881	2066	2149	2187	2185	2159	2139	2132]
361	869	869	869	930	942	944	945	942 ₅	946	948
363	881	881	880 ₅	941	973	987	983	973	965	963
364	874	874	873 ₅	895	901	899	898	896 ₅	901	903
368	887 ₅	—	887 ₅	917	991	2015	2017	2031	2043	2050]
378	869	869	868	944 ₅	905	907	904	890	887	886
O	880 ₅	880	880 ₅	907	917	918	920	919	920 ₅	921 ₅
Mittel	1,01877 ₂	875 ₆	876 ₉	918 ₈	924 ₈	927 ₇	926 ₈	922 ₂	922 ₇	923 ₆
Reduc.	1,01876 ₄	875 ₁	875 ₉	917 ₀	922 ₇	926 ₇	926 ₁	921 ₅	921 ₁	921 ₅

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01876 ₅	876	876 ₅	868	867	862	862	863	864	866
A_2	884	884	883 ₅	870	870	864	865	865	867	868 ₅
A_3	886	885	885	873	874	872	872	871	873	876
A_4	897	897	896 ₅	892	888	884	884	882 ₅	884	885
A_5	893	893	892	865	877	874	875	877	879	880
Mittel	1,01887 ₈	887 ₀	886 ₇	873 ₈	875 ₂	871 ₂	871 ₆	871 ₇	873 ₄	875 ₁
Reduc.	1,01886 ₅	886 ₅	885 ₇	872 ₀	873 ₆	870 ₂	870 ₉	871 ₀	871 ₈	873 ₀

IV Clark'sche Elemente.

m_2	1,42980	2980	2980	4045	4705	4906	4935	4948	4947	4938
m_3	979 ₅	978 ₅	980	4036	693 ₅	896	924	942 ₅	948	937
m_4	979	979	979 ₅	4030	690	885	918	941 ₅	947 ₅	937
m_5	982 ₅	982 ₅	985	3921	702	890	928	950	952 ₅	943
60	965	964	963 ₅	4051	692	895	921	930	922	919
C_I	987 ₅	986 ₅	989	3960	705	909	940	952 ₅	958	958
Mittel	1,42978 ₉	2978 ₄	2979 ₅	4007 ₂	4697 ₉	4896 ₈	4927 ₇	4944 ₁	4945 ₈	4938 ₇
Reduc.	1,42977 ₈	977 ₇	978 ₁	004 ₉	695 ₆	895 ₄	926 ₇	943 ₁	943 ₅	935 ₇

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Zeit	6. X. 00 2 ^h 00	7. X. 9 ^h 40	8. X. 12 ^h 00	9. X. 8 ^h 40	9. X. 1 ^h 30	9. X. 8 ^h 00	10. X. 10 ^h 00	10. X. 2 ^h 40	11. X. 12 ^h 06	11. X. 2 ^h 40
Temp.	0	0	0	0	9,09	9,57	11,22	11,73	13,30	16,50
Äendrg. in 0,01 ^o	—	—	—	—	-39	+11	+8	+2 ₅	+4 ₅	+13

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

<i>a</i> ₁	1,01 898	899	898	899	895 ₅	894	892 ₅	890 ₅	888	878
<i>a</i> ₂	900	902	901	902	896 ₅	895	893	891	888	878
<i>a</i> ₃	901	902	901	901 ₅	894	893	892	890	887	877
<i>a</i> ₄	897	898 ₅	898	899	894	893	892	890	887	877 ₅
<i>a</i> ₅	888	890	890	891	892 ₅	892	891	889	886	877
<i>a</i> ₁₁	895	896	896	896 ₅	896	895 ₅	893	891	888	880
<i>a</i> ₁₂	893	894	894 ₅	895	894	894	892 ₅	890 ₅	887	879
<i>a</i> ₁₃	891	893	893	894	893	893 ₅	891 ₅	890	887	878
<i>a</i> ₁₄	891	892	893	894	894	894 ₅	892	890	887	878
<i>a</i> ₁₅	893	894	893 ₅	894	892 ₅	893	891	889	886 ₅	877 ₅
<i>a</i> ₁₆	892	894	894	895	893 ₅	894	891 ₅	890	887	877 ₅
<i>a</i> ₁₇	887	889 ₅	889	890	892	892 ₅	891	889	886	877
Mittel	1,01 893 ₈	895 ₈	895 ₁	895 ₉	894 ₀	893 ₇	891 ₉	890 ₀	887 ₀	877 ₉
Reduc.	1,01 891 ₉	893 ₀	893 ₁	894 ₄	892 ₇	892 ₂	890 ₄	888 ₈	885 ₆	876 ₉

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01 921	920	921	920	890	892	891 ₅	890	887 ₅	882
354	[2 123	2119	2113	2111]	915	917	908	904	899	887
361	948	950	949	950	917	918	911 ₅	908	901	884
363	959	954	953	952	903	904	901 ₅	900	897	886
364	903	904	905	907	891	893	890 ₅	888 ₅	885	875
368	[2 055	2057	2059	2064]	947	944 ₅	931	926	915	905
378	884 ₅	886	884 ₅	887	841	865	874	873 ₅	877	851
O	921 ₅	923	922	923	904 ₅	905	903	901	897 ₅	885 ₅
Mittel	1,01 922 ₈	922 ₈	922 ₄	923 ₂	901 ₁	904 ₈	901 ₄	898 ₉	894 ₉	881 ₉
Reduc.	1,01 920 ₉	920 ₅	920 ₄	921 ₇	899 ₈	903 ₃	899 ₉	897 ₅	893 ₅	880 ₉

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

<i>A</i> ₁	1,01 865 ₅	867	866	867	874	875	877	876 ₅	877 ₅	877 ₅
<i>A</i> ₂	868	869 ₅	869	870	877	880	882	882	883	881
<i>A</i> ₃	876	878	877	879	879	882	884 ₅	884	885	882
<i>A</i> ₄	884 ₅	886	885	886	886 ₅	891 ₅	895	894 ₅	896 ₅	894
<i>A</i> ₅	879 ₅	881	881	881 ₅	882 ₅	886	889	885	891	888
Mittel	1,01 874 ₇	876 ₃	875 ₆	876 ₇	879 ₈	882 ₉	885 ₅	884 ₄	886 ₆	884 ₅
Reduc.	1,01 872 ₈	874 ₀	873 ₈	875 ₂	878 ₅	881 ₄	884 ₀	883 ₀	885 ₂	883 ₅

IV. Clark'sche Elemente.

<i>m</i> ₂	1,4 4938	4940 ₅	4940	4940 ₅	3980	3921	3730	3670	3493	3119
<i>m</i> ₃	937	939	939	940	993 ₅	928	734	673	493 ₅	123
<i>m</i> ₄	937	939	938	938 ₅	995	928	734	673	494	126
<i>m</i> ₈	941	942	942	941	994 ₅	927	734	674	495 ₅	134
60	918	919	915	918	950	901	711 ₅	652	475	100
<i>C</i> ₁	958	959	955	951	959	917 ₅	726	665	491	126 ₅
Mittel	1,4 4938 ₂	4939 ₇	4938 ₂	4938 ₂	3978 ₇	3920 ₄	3728 ₂	3667 ₈	3490 ₃	3121 ₄
Reduc.	1,4 4935 ₅	936 ₄	935 ₄	936 ₂	976 ₉	918 ₃	726 ₁	665 ₈	488 ₈	120 ₆

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Zeit	12. X. 00 1 ^h 48	13. X. 12 ^h 03	13. X. 2 ^h 58	14. X. 2 ^h 50	15. X. 1 ^h 00	16. X. 11 ^h 30	16. X. 2 ^h 58	17. X. 12 ^h 35	18. X. 8 ^h 25
Temp.	16,18	15,95	19,67	17,82	17,38	23,83	23,59	22,96	20,17
Äendrg. in 0,01°	+8	-0 ₅	-1	-2	-1	-9	-8	-10	-5 ₆

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung.)

a_1	1,01879	879 ₅	866	872 ₅	874	847	847	850	—
a_2	879	879 ₅	866 ₅	873	874	847	847	849	—
a_3	878	879	865 ₅	872	873	846	846 ₅	849	—
a_4	879	879	866	872 ₅	873 ₅	846	847	849	—
a_5	878	878	865	871	872	846	846 ₅	848	—
a_{11}	880	880	867	873 ₅	874	848	848	851	—
a_{12}	879	879	865 ₅	872 ₅	873	847	846 ₅	850	—
a_{13}	878 ₅	878 ₅	865	872	873	846	846	849	—
a_{14}	879	878 ₅	865	872	873	846	846	849	—
a_{15}	878	878	865	872	872 ₅	846	846	849	861
a_{16}	878	878 ₅	865	872	873	845	846	849	861 ₅
a_{17}	878	879 ₅	865	872	873	846	846	849	861 ₅
Mittel	1,01878 ₆	878 ₉	865 ₅	872 ₂	873 ₂	846 ₃	846 ₅	849 ₂	861 ₃
Reduc.	1,01876 ₉	878 ₀	864 ₆	871 ₁	872 ₁	845 ₅	846 ₀	848 ₉	861 ₂

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung.)

341	1,01882	882	873	877	876 ₅	859	857	859	868
354	888	889	875	882	882	854 ₅	855	857	—
361	888	887 ₅	863 ₅	877 ₅	879	839 ₅	842	848 ₅	872
363	888	888	874	882	883	855	855	859	—
364	877	877	863	870	871	844 ₅	845	848	—
368	899	899	885 ₅	889	890	863	860	864	—
378	873	880	849	876	879	826	836	849	873
O	888	889	873	882	882 ₅	855	854 ₅	858	871
Mittel	1,01885 ₄	886 ₄	869 ₅	879 ₄	880 ₄	849 ₅	850 ₆	855 ₃	871 ₀
Reduc.	1,01883 ₇	885 ₅	868 ₆	878 ₃	879 ₃	848 ₃	850 ₁	855 ₀	870 ₉

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung.)

A_1	1,01878	877	878	876 ₅	876	874 ₅	875	874	—
A_2	883	883	883	883	882	880	881	881 ₅	—
A_3	886	886	884 ₅	886	884	881 ₅	882	883 ₅	—
A_4	898	897 ₅	896	898	897	894	894 ₅	895	—
A_5	893	893	891 ₅	893	892	890	890	891 ₅	—
Mittel	1,01887 ₆	887 ₃	886 ₆	887 ₃	886 ₂	884 ₀	884 ₅	885 ₁	—
Reduc.	1,01885 ₉	886 ₄	885 ₇	886 ₃	885 ₁	883 ₂	884 ₀	884 ₃	—

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,43154	3182	2734	2957	3007 ₅	2194	2224	2305	2663 ₅
m_3	153	181	735	956	3006	198 ₅	226	305 ₅	662
m_4	153	181	738	955 ₅	3005	201	227	305	661
m_8	153 ₅	181	781	969	3009	[291]	[312]	[372]	679 ₅
60	135	162	714	940	2989 ₅	174 ₅	205	289	649
C_I	160 ₅	184	776	959	2991	[269]	[292]	[335]	650
Mittel	1,43151 ₅	3178 ₅	2746 ₃	2956 ₁	3001 ₃	2192 ₀	2220 ₅	2301 ₁	2660 ₈
Reduc.	1,43149 ₁	177 ₂	745 ₀	954 ₆	2999 ₈	190 ₉	219 ₈	300 ₇	2660 ₇

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Zeit	18. X. 00 12 ^h 10	18. X. 2 ^h 45	19. X. 2 ^h 00	20. X. 10 ^h 40	20. X. 1 ^h 55	21. X. 12 ^h 20	22. X. 2 ^h 20	23. X. 12 ^h 20	24. X. 12 ^h 30
Temp.	29,96	29,94	19,76	18,68	15,28	15,79	0	0	0
Aendrg. in 0,01°	+10 ₆ -10 ₆	+0 ₆ -1 ₅	-2	-2	0	-1 ₅	—	—	—

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01814	815	860 ₅	865	876	876	893	894	893 ₅
a_2	814	815	860	864	875	876	891	894	895
a_3	813	814	860	—	875	875	905	904	900
a_4	813 ₅	814	861	—	876	876	893	895	894
a_5	813	813	858 ₅	—	873	875	876	879	880
a_{11}	815	816	861	—	876	876	892	891	890
a_{12}	817	817 ₅	860	—	874	875	887	887	886 ₅
a_{13}	814	815	860	—	874 ₅	875	886 ₅	886	885 ₅
a_{14}	813 ₅	815	859	—	872	873	878	879	881
a_{15}	813 ₅	814	859 ₅	864 ₅	874	874 ₅	886	887	887
a_{16}	813	814	859 ₅	864 ₅	873	874 ₅	880	881	883
a_{17}	814 ₅	815	859	864	872 ₅	874	877	877 ₅	878
Mittel	1,01814 ₀	814 ₈	859 ₈	864 ₄	874 ₂	875 ₀	887 ₀	887 ₉	887 ₈
Reduc.	1,01814 ₄	814 ₄	859 ₈	864 ₄	874 ₀	875 ₁	885 ₆	886 ₉	887 ₂

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01831 ₅	831 ₅	862	869	874	879	887	1891	1895
354	822	820	870	—	887	888	[982	2043	2059]
361	805	808	893	895	915 ₅	908	960	1949	1944 ₅
363	821 ₅	823	871	—	886	888	919	935	945
364	814	814	859	—	874	874 ₅	898	897	896
368	828	827	868	—	883 ₅	886	[919	936	948]
378	784 ₅	797	883	880 ₅	899	888	935	900	893
O	819 ₅	821	870	874 ₅	886	887	924	925	921
Mittel	1,01815 ₇	817 ₇	872 ₀	879 ₇	881 ₁	887 ₃	920 ₅	916 ₂	915 ₇
Reduc.	1,01816 ₁	817 ₃	872 ₀	879 ₉	887 ₉	887 ₄	919 ₁	915 ₂	915 ₁

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01874	874	872 ₅	—	871	874	856	862	862
A_2	880	881	881	—	879	880	861	864	863
A_3	879	880	885	—	882	883	861	871	873
A_4	893 ₅	893	896	—	896	895	881	881	881
A_5	889	889	890	—	885	890	854	873	875
Mittel	1,01883 ₁	883 ₄	884 ₉	—	882 ₆	884 ₄	862 ₅	870 ₂	870 ₅
Reduc.	1,01883 ₅	883 ₀	884 ₉	—	882 ₄	884 ₅	861 ₂	869 ₂	870 ₂

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,41356	1359	2703	2845	3248	3205	4861	4954	4953 ₅
m_3	362	363	700	846	246	206	848	939	951
m_4	366	365	694	843 ₅	241	205 ₅	828	942	951
m_8	[523]	[522]	693 ₅	818 ₅	173	141	849	951	956
60	344	344 ₅	700	836	246 ₅	194	884	945	941 ₅
C_I	[464]	[466 ₅]	[625]	804 ₅	177	180	896	962	960
Mittel	1,41357 ₀	1357 ₉	2698 ₁	2832 ₂	3221 ₉	3188 ₆	4861 ₀	4948 ₈	4952 ₂
Reduc.	1,41357 ₆	357 ₃	698 ₁	832 ₅	221 ₆	188 ₇	859 ₀	947 ₄	951 ₈

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Zeit	25. X. 00 1 ^h 35	26. X. 12 ^h 15	27. X. 2 ^h 20	28. X. 10 ^h 20	29. X. 12 ^h 50	30. X. 11 ^h 40	31. X. 2 ^h 37	1. XI. 11 ^h 30	2. XI. 8 ^h 00
Temp.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aendrg. in 0,01°	—	—	—	—	—	—	—	—	—

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01893	892 ₅	893	894	893	894	894	894	895
a_2	896	896 ₅	898	900	899 ₅	901	901	901 ₅	902
a_3	898	897	896	896	895	896	895 ₅	895	896
a_4	893 ₅	893 ₅	894	895	894	896	896	896	897
a_5	881 ₅	881 ₅	883	884	884	885 ₅	886	886	887 ₅
a_{11}	890	889 ₅	891	892	891	892	892	892	893
a_{12}	887	886 ₅	888	889 ₅	889	890	890 ₅	891	892
a_{13}	886	885 ₅	887	888	888	889	889	889	891
a_{14}	882	882 ₅	885	886	886	887 ₅	888	888	890
a_{15}	887	886 ₅	888	889	888	889 ₅	889 ₅	890	891
a_{16}	885	885	887	888 ₅	888	889	890	890	891
a_{17}	879	879 ₅	881 ₅	883	883	883	885	885	887
Mittel	1,01888 ₂	888 ₀	889 ₈	890 ₄	889 ₉	891 ₀	891 ₄	891 ₅	892 ₇
Reduc.	1,01888 ₁	888 ₃	889 ₂	890 ₃	890 ₂	891 ₁	891 ₇	891 ₈	892 ₇

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,011901	1904	1909 ₅	1922	1916	1920	1922	1923 ₅	1926
354	[2061	2060 ₅	2058	2057	2051	2048	2046	2043	2037]
361	1942	1941	1942	1943	1942	1943	1943	1944	1945
363	951	948 ₅	951	950 ₅	949	948	948	948	947
364	898	899 ₅	902 ₅	905	906 ₅	908	908	909	911
368	[955	961 ₅	970	975	979 ₅	982 ₅	987	980	990]
378	888	887	887	887	886	888	888	888	890
O	919	919	920	919	917 ₅	918 ₅	919	918 ₅	919
Mittel	1,01916 ₅	916 ₅	918 ₂	919 ₄	919 ₅	920 ₉	921 ₃	921 ₈	923 ₀
Reduc.	1,01916 ₄	916 ₈	918 ₁	919 ₈	919 ₈	921 ₀	921 ₆	922 ₁	923 ₀

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01861	860 ₅	860 ₅	861	860	861	861	861	862
A_2	862 ₅	862	862 ₅	863 ₅	862	864	864	864	865
A_3	873	873 ₅	873	874	873 ₅	875 ₅	875 ₅	875 ₅	877
A_4	880	879 ₅	880	881	880	882	882	882	884
A_5	875 ₅	874	874	875	874	875 ₅	876	876	877
Mittel	1,01870 ₄	869 ₉	870 ₀	870 ₉	869 ₉	871 ₆	871 ₇	871 ₇	873 ₀
Reduc.	1,01870 ₃	870 ₂	869 ₉	870 ₈	870 ₂	871 ₇	872 ₀	872 ₀	873 ₀

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,44947	4941	4928	4930	4929	4930	4927	4929 ₅	4931
m_3	949	943 ₅	932	934 ₅	933	933	930 ₅	932 ₅	934
m_4	950	945	933	935	933 ₅	933 ₅	930 ₅	933	934
m_8	953 ₅	948 ₅	935	936	934	934	931	933	934
60	935	930 ₅	921	915	912	911 ₅	909	911	912
C_1	955 ₅	952 ₅	950 ₅	944	936	934	930	932 ₅	934
Mittel	1,44948 ₃	4943 ₅	4933 ₂	4932 ₄	4929 ₆	4929 ₈	4926 ₈	4928 ₆	4929 ₈
Reduc.	1,44948 ₂	943 ₉	933 ₁	932 ₈	4930 ₀	929 ₄	826 ₇	929 ₀	929 ₈

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Reihe	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Zeit	2. XI. 00 2 ^h 30	3. XI. 1 ^h 55	4. XI. 12 ^h 22	5. XI. 2 ^h 52	6. XI. 2 ^h 20	6. XI. 3 ^h 05	7. XI. 12 ^h 32	7. XI. 2 ^h 45	16. XI. 2 ^h 15
Temp.	5,26	5,06	18,73	17,16	6,86	7,01	3,08	4,27	17,44
Aendrg. in 0,01°	+17	-10 - 6 ₅	-2 0	-2 ₅ +1	-2 +8	-6 +4	- 1 +10	+6 ₅	+2

I. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

a_1	1,01893 ₅	893	866 ₅	874	894 ₅	894	899	897 ₅	870 ₅
a_2	895 ₅	895	867	874 ₅	893	893 ₅	905	902	870 ₅
a_3	892	892	866	873 ₅	900	899	919	904	870
a_4	893 ₅	893	866 ₅	874 ₅	896	895	903 ₅	901	870 ₅
a_5	890 ₅	890	865 ₅	873	886	886 ₅	892	892	870
a_{11}	894	894	868	874 ₅	893	894	896	896	871
a_{12}	894	894	868	874 ₅	890	891 ₅	893 ₅	893 ₅	871 ₅
a_{13}	893 ₅	893	866	873 ₅	891 ₅	892 ₅	894	893	869 ₅
a_{14}	893	893	866	873	890 ₅	891 ₅	891	890	869 ₅
a_{15}	892	892	866	873	890 ₅	891 ₅	895	894	869
a_{16}	893 ₅	894	866	873	890 ₅	891	892 ₅	892	869
a_{17}	890	891	866	873	889	889 ₅	891	890 ₅	869
Mittel	1,01892 ₉	892 ₈	866 ₅	873 ₇	892 ₀	892 ₅	897 ₈	895 ₅	870 ₀
Reduc.	1,01893 ₈	893 ₃	866 ₈	872 ₇	891 ₀	891 ₄	896 ₉	895 ₀	870 ₆

II. Alte Cadmiumelemente (14,3 proc. Amalgam, gesättigte Lösung).

341	1,01890	891	873	877	892	892	1927	1917	876
354	932 ₅	945	875	883	925	925 ₅	[2036]	[2012]	878 ₅
361	926	926	880	888	943	940	1952	1941	865 ₅
363	906 ₅	907	876	884	917	919	974 ₅	956	879 ₅
364	892	894	868	871	896 ₅	896	915	908	865
368	931	935	878	872 ₅	904	906	[935 ₅]	[926]	882
378	869	877 ₅	860 ₅	872	923	917	928	911	876
O	906 ₅	909	877	883	919 ₅	917	937	926 ₅	880
Mittel	1,01906 ₇	910 ₆	873 ₄	878 ₈	915 ₀	914 ₁	938 ₉	926 ₇	875 ₃
Reduc.	1,01907 ₄	911 ₁	873 ₇	877 ₈	915 ₀	913 ₀	938 ₂	926 ₂	875 ₀

III. Neue Cadmiumelemente (13 proc. Amalgam, verdünnte Lösung).

A_1	1,01866 ₅	866 ₅	874 ₅	876	867	866	865	866	873
A_2	869 ₅	870 ₅	880	882	867	867	865	867	879
A_3	875 ₅	875	883	885	866	865	876	876	880 ₅
A_4	884 ₅	884 ₅	893 ₅	896	885	884	886 ₅	885	892 ₅
A_5	879 ₅	879 ₅	889	892	869	869 ₅	870 ₅	872	888
Mittel	1,01875 ₁	875 ₂	884 ₀	886 ₂	870 ₈	870 ₃	872 ₆	873 ₂	882 ₆
Reduc.	1,01875 ₃	875 ₇	884 ₃	885 ₂	869 ₃	869 ₂	871 ₉	872 ₇	883 ₂

IV. Clark'sche Elemente.

m_2	1,44384 ₅	4396	2842	3036	4170	4167	4598	4494 ₅	2993
m_3	392	401 ₅	846 ₅	036	160	160	590	490	2995
m_4	394	401 ₅	846	036	150 ₅	153	583	488	2995
m_5	392	402	850	023	[035	035	481 ₅	399]	3012
60	360	374 ₅	826	020	193 ₅	184 ₅	604	485	2975
C_1	367	393 ₅	866	029	[088	073 ₅	517	401 ₅]	3001
Mittel	1,44381 ₆	4394 ₃	2846 ₁	3030 ₀	4168 ₃	4166 ₁	4593 ₇	4489 ₄	2995 ₂
Reduc.	1,44382 ₆	395 ₅	846 ₅	028 ₆	167 ₁	164 ₅	592 ₇	488 ₇	996 ₁

gegeben, da diese Angaben für die Tab. 3 von geringerer Bedeutung sind, denn die Elemente a_6 bis a_{10} befanden sich stets auf Zimmertemperatur.¹⁾ Die Temperatur der Elemente a_6 bis a_{10} ist im Kopf der Tab. 3 aufgeführt, ausserdem unter den Beobachtungszahlen der Mittelwert derselben und der nach der früher angegebenen Formel (p. 6) auf 20° umgerechnete Mittelwert.

Da dieser letztere von der Zahl 1,01860, der Formel zum Teil bis zu etwa 2 Hunderttausendtel abweicht, so wurden diese kleinen Differenzen als Reductionen an den verschiedenen Mittelwerten der Tab. 4 noch angebracht²⁾, weil ja, wie bereits auf p. 16 erwähnt, der Mittelwert aus diesen 5 Elementen den Normalwert repräsentiren soll. Auf diese Weise sind die „*reducirten Mittel*“ der Tab. 4 erhalten. Im Kopf der Tab. 4 sind, ausser den Reihennummern, der Anfangszeit der Beobachtungen und der Mitteltemperatur, die Aenderungen der Temperatur während der betreffenden Reihe in $\frac{1}{100}^\circ$ mitgeteilt. Bei Angabe nur einer solchen Zahl ist die Temperatur am Anfang und Ende der Reihe gemessen worden, bei Angabe mehrerer Zahlen entsprechend öfter.

Die Kenntnis der Constanz der Temperatur während der Messungsreihe ist vor allem für die Clarkelemente von Wichtigkeit wegen ihres grossen Temperaturcoefficienten. Meist sind indes die Aenderungen so klein, dass sie das Resultat nicht wesentlich beeinflussen können.

Die bei 0° angestellten Versuche wurden über eine längere Zeit ausgedehnt, um etwaige Aenderungen bei den Elementen zu constatiren (vgl. Tab. 4, Reihe 4 bis 14 vom 1. X. bis 9. X. 1900 und Reihe 36 bis 47 vom 22. X. bis 2. XI.).

Reihe 4 und 5 kommen für die Clarkelemente nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur von 0° noch nicht erreicht hatte.³⁾ Immerhin ist es bei diesen Reihen

1) Bei den Reihen 4 bis 10 standen diese Elemente, von Luft umgeben, in einem mit Thermometer versehenen Holzkasten, bei allen folgenden Reihen in einem Petroleumbad.

2) Bei den Clarkelementen mit 1,4 multiplicirt.

3) Der Zinkkasten α von Fig. 1 war bei diesen zwei Reihen nicht ganz von Eis umgeben.

interessant, dass die Cadmiumelemente der Gruppe I zur selben Zeit schon fast genau richtig sind.

In Reihe 7 haben die Clarkelemente ihren definitiven Wert ziemlich erreicht. In den Reihen 8 und 9 zeigt die elektromotorische Kraft derselben ein Maximum; diese Erscheinung tritt bei der späteren Wiederholung der Messungen bei 0° (Reihe 37 und 38) noch deutlicher hervor. Die erste Reihe (36) kommt hier für die Clarkelemente ebenfalls nicht in Betracht, da das Petroleumbad die Temperatur 0° noch nicht ganz angenommen hatte. Bei der grossen Wärmecapazität des Apparates dauerte es nämlich lange Zeit, bis die Temperatur endgültig erreicht war.

Die mit *a* bezeichneten Cadmiumelemente zeigen bei 0° keine so gute Uebereinstimmung wie bei Zimmertemperatur; die Abweichungen gehen hier etwa bis zu 1 Zehntausendtel vom Mittel. Der Mittelwert der Elemente steigt bei beiden Serien langsam um etwas weniger als 1 Zehntausendtel an.

Besonders wichtig aber ist es, dass keines der neuen 17 Cadmiumelemente mit 13 proc. Amalgam (Gruppe I u. III) bei 0° eine bemerkenswerte Unregelmässigkeit zeigt von der Art, wie es bei den älteren Elementen mit 14,3 proc. Amalgam der Fall ist.

Bei den älteren Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) ist bemerkenswert, dass die Elemente, welche schon früher die grösste Abweichung zeigten (Nr. 354 u. 368, vgl. p. 13), dieselbe Erscheinung wieder ergeben; bei den Reihen 36 bis 47 ist die Abweichung indessen erheblich geringer als bei der ersten Abkühlung auf 0°. Bei der ersten Serie von 0° ist Nr. 354 etwa 2,0 Tausendtel zu gross, bei der zweiten 1,4, ferner Nr. 368 bei der ersten Serie 1,3, bei der zweiten 0,6 Tausendtel; in beiden Fällen ist die Abweichung bei der zweiten Serie um etwa $\frac{1}{2}$ Tausendtel geringer. Element Nr. 354 zeigt in beiden Serien ein Maximum der elektromotorischen Kraft bald nach der Abkühlung auf 0° (ähnlich wie es bei den Clarkelementen der Fall ist); bei Nr. 368 wächst die elektromotorische Kraft dauernd um einige Zehntausendtel. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen weit geringere Abweichungen; keines derselben wäre auch bei 0° als unbrauchbar zu bezeichnen. Im übrigen zeigen sie sehr

verschiedenartiges Verhalten, das aber für dasselbe Element in beiden Serien ziemlich übereinstimmend ist.

Die Endwerte der einzelnen Elemente in Reihe 14 und Reihe 47 sind mit Ausnahme der zwei stark abweichenden Elemente in recht guter Uebereinstimmung (grösste Abweichung 5 Hunderttausendtel).

Zur Ableitung der Mittelwerte für die verschiedenen Elementengruppen bei 0° wurden die Reihen 4, 5, 6 und 36 aus den bereits erwähnten Gründen ausgeschlossen; ferner wurden hierbei in Gruppe II die abweichenden Elemente Nr. 354 und Nr. 368 nicht benutzt. Die Mittelwerte der Reihen 7 bis 14 und 37 bis 47 stimmen übrigens nahe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

			Reihe 7 bis 14	37 bis 47	Mittel
Gruppe I:	Cadm.-Elem. (13 % Am., ges. Lös.)		1,0189 ₅	889 ₈	890 ₅
" II:	" " (14,3 % " " ")		921 ₇	918 ₉	920 ₅
" III:	" " (13 % " unges. ")		872 ₈	870 ₉	872 ₀
" IV:	Clark'sche Elemente		1,44936 ₆	936 ₅	936 ₅

Nach der ersten Serie bei 0° wurden die Elemente, so schnell es bei der grossen Wärmecapazität des Apparates möglich war, auf etwa 10° gebracht, was besonders für die bei 0° stark abweichenden Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam von Interesse war (Reihe 15 u. 16). Diese Elemente, Nr. 354 und 368, sind bei 9 bis 10° nur noch 1,5 bez. 4 Zehntausendtel grösser als der Mittelwert der Gruppe II. Da Nr. 368 auch bei Zimmertemperatur um etwa 1 Zehntausendtel zu hoch ist, so bleibt für dieses Element bei etwa 10° noch eine Abweichung von rund 3 Zehntausendtel von der Temperaturformel übrig. Für die meisten Messungen wäre es also als Normal noch gut zu verwenden; für Messungen, welche eine grössere Genauigkeit beanspruchen, ist man übrigens nicht genötigt, Elemente mit 14,3 proc. Cadmiumamalgam gerade bei 10° zu verwenden, sondern man wird sie besser auf Zimmertemperatur bringen, bei der sie sich völlig normal verhalten. Die Frage, von welcher Temperatur an die stark abweichenden Elemente zu benutzen sind, lässt sich natürlich nicht scharf entscheiden, da dies von dem verlangten Grade der Genauigkeit abhängt und da die Abweichungen mit wachsender Temperatur sich stetig der Null nähern. Auch wird man

in solchen Fällen als Normalwert das Mittel mehrerer Elemente wählen, wobei derartige Unregelmässigkeiten bedeutend verringert werden. In diesem Fall ist z. B. der Mittelwert der 8 Elemente mit 14,3 proc. Amalgam bei 10° nur um etwa 1 Zehntausendtel höher als der von Gruppe I. Die übrigen Elemente der Gruppe II zeigen bei 10° ebenfalls nur noch geringe Abweichungen vom Mittelwert, wenn man ihre Abweichung bei Zimmertemperatur noch in Rücksicht zieht.

Das Element Nr. 368 ist bereits im Jahre 1896 eingehend bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden (von -16 bis $+40^{\circ}$). Es zeigte damals ein ähnliches Verhalten bei tieferen Temperaturen wie jetzt; durch Erwärmen desselben auf über 40° war es damals gelungen, das Element bei 0° normal zu erhalten, doch wurde es nachher von selbst wieder anomal.

Für die Berechnung der Resultate wurde nur Reihe 16 benutzt, da Reihe 15 zu schnell nach der Temperaturerhöhung beobachtet wurde und da auch die Temperaturänderung während der Reihe ziemlich erheblich war (etwa $0,4^{\circ}$).

In den folgenden Reihen 17 bis 31 wird die Temperatur in kleineren Stufen allmählich bis auf etwa 30° erhöht, dann wird in den Reihen 32 bis 35 nochmals bei Zimmertemperatur gemessen.

Für die Cadmiumelemente wurden die Reihen Nr. 29 und 33, da sie unvollständig sind, ausgeschlossen; für die Clark-elemente ebenso die Reihen Nr. 23, 29, 32, 33 und 34, die meistens schnell nach der Aenderung der Temperatur des Bades beobachtet wurden. Bei dem grossen Temperaturcoefficienten (bei 20° etwa 25 mal so gross als derjenige der Cadmium-elemente mit gesättigter Lösung) und der starken thermischen Nachwirkung der Clark'schen Elemente war in der Auswahl der Reihen eine gewisse Vorsicht geboten.

Die Ausschliessung der Reihen ist bereits vor der Zusammenstellung der Resultate aus inneren Gründen erfolgt. Bei den Clarkelementen betrifft sie meist die erste der Reihen, die nach einer grösseren Temperaturänderung angestellt war. Man darf annehmen, dass bei der zweiten und den folgenden Reihen der endgültige Wert der elektromotorischen Kraft sicherer erreicht sein wird, besonders da schon eine Zeit lang vor Beobachtung

der ersten Reihe einer Temperaturgruppe die Temperatur nach Möglichkeit constant gehalten wurde. Bei unserer Versuchsanordnung war es allerdings für die hohen Temperaturen nicht möglich, diese von einem zum anderen Tage constant zu halten; die Temperatur ging in diesem Falle bis zum nächsten Tag wieder um einige Grade zurück.

Uebrigens stimmen auch die ausgeschlossenen Reihen in den meisten Fällen mit dem Formelwert recht befriedigend, wie man sich aus Tab. 4 im Verein mit den Tab. 5 und 6 überzeugen kann. Nur bei den sofort nach der Temperaturänderung angestellten Reihen ergeben sich grössere Abweichungen (z. B. Reihe 23).

Einige Clarkelemente zeigen eine besonders starke thermische Nachwirkung; es sind dies die Elemente m_8 und C_1 in den Reihen 26 bis 28, 30 und 31, sowie C_1 in Reihe 32. Diese Elemente wurden deshalb in den erwähnten Reihen ausgeschlossen, da sie offenbar ihren richtigen Wert noch nicht angenommen hatten, während sie bei den lange Zeit dauernden Messungen bei 0° kein auffallendes Verhalten zeigten. Ein besonderer Grund hierfür ist nicht recht ersichtlich, vielleicht ist er darin zu suchen, dass die Krystalle fest zusammengewachsen und mit nur wenig Lösung durchfeuchtet waren.

Nach der zweiten Messungsserie bei 0° (Reihe 36 bis 47), die bereits besprochen ist, wurden noch je zwei Reihen bei etwa 5° , 18° , 7° und 3 bis 4° beobachtet, um namentlich noch einige Temperaturen zwischen 0° und 10° zu erhalten. Die letzte Reihe 56 bei Zimmertemperatur wurde am 16. XI. 1900 gemessen, nachdem sich die Elemente längere Zeit auf dieser Temperatur befunden hatten. Zuletzt waren sie am 7. XI. auf 4° abgekühlt und gleich darauf wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden.

Für die Mittelbildung sind bei den Cadmiumelementen in Gruppe II in Reihe 54 und 55 (3 bis 4°) wieder die Elemente Nr. 354 und 368 wegen ihres abnormen Verhaltens bei tieferen Temperaturen ausgeschlossen. Ebenso wurden in Gruppe IV die Clarkelemente Nr. 60 und C_1 , die auch bei hoher Temperatur eine auffallend grosse thermische Nachwirkung zeigten, in den Reihen 52 bis 54 (7° und 3 bis 4°) nicht zur Mittelbildung

herangezogen. Bei dieser Gruppe sind für die späteren Betrachtungen aus den früher bereits angegebenen Gründen die Reihen 50 und 52 bis 55 nicht berücksichtigt worden.

Reihe 56, die nach längerem Verweilen der Elemente auf Zimmertemperatur angestellt ist, gestattet deshalb eine directe Vergleichung mit den Reihen 1 bis 3. Die auf 20°C reducirten Mittelwerte sind:

Für die Elemente a_6 bis a_{10} (Tab. 3)	1,01859 ₄
„ „ übrigen Elemente a (Tab. 4, Gr. I)	861 ₃
Gesamtmittel	1,01860 ₇

Für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam (Gruppe II) 1,01866₆

Das Mittel der Elemente der Gruppe II ist also um sechs Hunderttausendtel höher als dasjenige aller mit a bezeichneten Elemente, und das Mittel a_6 bis a_{10} um ein Hunderttausendtel kleiner als das Gesamtmittel. Dies Resultat ist identisch dasselbe, wie bei den Reihen 1 bis 3 (vgl. p. 18 u. 19).

Die Elemente der Tab. 4 haben sich also trotz der wiederholten Abkühlung und Erwärmung zwischen den Temperaturen 0° und 30° gegen die Elemente a_6 bis a_{10} der Tab. 3, die stets auf Zimmertemperatur gehalten wurden, in keiner Weise relativ geändert.

Für eine möglichst scharfe Ermittlung der Temperaturcoefficienten würde es jedenfalls zweckmässiger sein, eine geringe Zahl von Elementen jeder Sorte unter continuirlicher Aenderung der Temperatur aufwärts und abwärts bei genau denselben Punkten zu messen. Uns lag aber gerade daran, eine grosse Zahl von Elementen in ganz unregelmässiger Weise, ähnlich wie dies auch im praktischen Gebrauch der Fall sein wird, grossen Temperaturänderungen zu unterwerfen, um so unter möglichst ungünstigen Umständen die verschiedenen Elementensorten zu studiren. Dieser Gesichtspunkt darf für die folgenden Betrachtungen nicht ausser acht gelassen werden; übrigens bestätigen die vorstehenden Messungen, wie nunmehr gezeigt werden soll, die früher aufgestellten Temperaturformeln in erfreulicher Weise.

Prüfung der früher aufgestellten Temperaturformeln. Die vorstehend ausführlich besprochenen Versuche bei verschiedenen Temperaturen sollen nunmehr dazu dienen, zu prüfen, inwieweit die früher für das Cadmiumelement mit 14,3 proc. Amalgam und für das Clarkelement aufgestellten Temperaturformeln (vgl. p. 6) die neueren Versuche darzustellen geeignet sind.

In Tab. 5 sind die Resultate für die verschiedenen Sorten von Cadmiumelementen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Cadmiumelemente. Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5	6	7	8
Reihe	Temp. ° C.	Gruppe III	Gruppe I	Gruppe II	Berechnet nach der Formel	Abweichungen Beob.-Ber. 10 ⁻⁵ Volt	
						Gr. I ¹⁾	Gr. II ²⁾
(7—14)(37—47)	0	1,01872	890 ₅	920 ₅	910	- 21 ₅	+ 2 ₅
(54, 55)	3,67	872 ₅	896	932	905	- 11	+ 19
(48, 49)	5,16	876	893 ₅	909 ₅	902	- 10 ₅	- 0 ₅
(52, 53)	6,93	869 ₅	891	914	898 ₅	- 9 ₅	+ 7 ₅
16	9,57	881 ₅	892	903 ₅	892 ₅	- 2 ₅	+ 3
(17, 18)	11,47	883 ₅	889 ₅	898 ₅	887 ₅	0	+ 3
19	13,30	885	885 ₅	893 ₅	882 ₅	+ 1	+ 3
(20—22)(34, 35)	15,87	884 ₅	876	885 ₅	874 ₅	- 0 ₅	+ 3
(1—3)(24, 25)	17,66	885	870 ₅	876 ₅	868 ₅	0	0
(50, 51) 56							
(23, 32)	19,71	885 ₅	862	870 ₅	861	- 1	+ 1 ₅
(26—28)	23,46	884	847	851 ₅	846	- 1	- 2 ₅
(30, 31)	29,95	883 ₅	844 ₅	816 ₅	816	- 3 ₅	- 7 ₅

Um das Beobachtungsmaterial übersichtlicher anordnen zu können und um die durch das Zurückbleiben der elektromotorischen Kraft hinter der Temperatur entstehenden Fehler zu verringern, sind alle Versuche gemittelt worden, die nahe bei derselben Temperatur angestellt sind, wie aus Spalte 1

1) Abzüglich einer Constanten von 0,00002 Volt.

2) Abzüglich einer Constanten von 0,00008 Volt.

hervorgeht; die durch eine Klammer zusammengefassten Reihen sind dabei besonders gemittelt. Ausgeschlossen wurden nur die Reihen 4 bis 6 und 36 bei 0° und 15 bei 9° aus bereits angegebenen Gründen.

Die Spalte 2 enthält die Mitteltemperatur der in Spalte 1 stehenden Versuchsreihen und in den Spalten 3 bis 5 sind die entsprechenden, aus den Einzelwerten von Tab. 4 gebildeten mittleren elektromotorischen Kräfte für die Elemente der Gruppen III, I und II aufgeführt. Die nach der eben erwähnten Formel berechneten Werte bilden die Spalte 6 und in den beiden letzten Spalten findet man die Differenzen der beobachteten und der berechneten Werte in hunderttausendtel Volt und zwar in Spalte 7 für die neuen Cadmiumelemente (Gruppe I von Tab. 4), in Spalte 8 für die alten (Gruppe II). Hierbei ist für die Elemente der Gruppe I eine Constante von $+0,000\,02$ Volt, für diejenigen von Gruppe II eine solche von $+0,000\,08$ Volt in Abzug gebracht; mit anderen Worten, man hat zur *Prüfung der Gültigkeit der Temperaturformel* die Curve, die sich den beobachteten Werten am besten anschliesst, mit der durch die Formel gegebenen bei 20° C. zur Deckung gebracht.

Betrachten wir nun zunächst die Abweichungen für die Elemente mit 14,3 proc. Amalgam, *für die allein bisher eine Formel abgeleitet worden ist*, so tritt nur bei einem Punkte eine Abweichung von nahezu $0,000\,2$ Volt zwischen Beobachtung und Formel (bei $3,67^{\circ}$) auf. Bei fast allen anderen Punkten liegen die *Abweichungen unter $0,000\,05$ Volt*, eine Uebereinstimmung, wie sie wohl besser kaum erwartet werden konnte. Dass die grösste Abweichung gerade in der Nähe von 0° liegt, hängt natürlich damit zusammen, dass nicht alle Elemente, die ein unregelmässiges Verhalten in der Nähe von 0° zeigen, bei der Mittelbildung ausgeschlossen wurden, sondern nur die beiden am stärksten abweichenden Elemente Nr. 354 und 368.

Für die 13 proc. Elemente (Gruppe I) ergibt sich das Resultat, dass in dem Bereich von $+10^{\circ}$ bis $+30^{\circ}$ die Beobachtungen durch die Formel noch besser dargestellt werden, als dies für die vorher besprochenen Elemente der Fall ist. Unter 10° zeigt sich allerdings eine systematische Differenz,

die bei 0° aber auch erst 0,0002 Volt erreicht. Wir haben indessen jetzt noch davon abgesehen, aus den Beobachtungen eine das ganze Intervall von 0° bis 30° umfassende neue Formel für die 13 proc. Elemente abzuleiten, da ja in dem praktisch allein wichtigen Intervall die alte Formel vollkommen genügt und wir ausserdem die Temperaturcoefficienten von Cadmiumelementen mit verschiedenen concentrirten Amalgamen noch ausführlicher zu verfolgen gedenken.

Ueber das Verhalten der Weston'schen Elemente mit bei $+4^{\circ}$ C. gesättigter Cadmiumsulfatlösung geht aus der Tab. 5 (Spalte 3) hervor, dass, wie zum Teil bereits bekannt, die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur

Fig. 2.

Cadmiumelemente. Abweichung der Gruppe I (○) und Gruppe II (+) von der Temperaturformel.

zwischen $+10^{\circ}$ und $+30^{\circ}$ ausserordentlich klein ist. Nach tieferen Temperaturen hin nimmt die elektromotorische Kraft für die von uns untersuchten Elemente deutlich ab; allerdings geben hier die Beobachtungen keine glatt verlaufende Curve. Es scheint so, als ob die Temperaturcurve für diese Elemente etwa bei Zimmertemperatur ein Maximum hätte.

In Fig. 2 sind die beiden letzten Spalten der Tab. 5 in grossem Maassstabe als Function der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturcurve für die im nächsten Abschnitt besprochenen 12 proc. Elemente liegt, soweit man aus den bis jetzt vorliegenden Versuchen schliessen kann, noch etwas tiefer als diejenige der 13 proc. Elemente (vgl. p. 44). Es ist ferner

die von Hrn. Barnes für das 14,3 proc. Element kürzlich veröffentlichte Temperaturformel¹⁾

$$E_t = E_{15} - 0,000\,086\,(t - 15^\circ) \text{ Volt}$$

in Fig. 2 eingezeichnet und somit von neuem nachgewiesen, dass der Barnes'sche Temperaturcoefficient mehr als doppelt so gross ist, als der richtige Wert.

In ähnlicher Weise, wie in Tab. 5 und Fig. 2 sind die Ergebnisse der Messungen bei verschiedenen Temperaturen für das Clark'sche Element in Tab. 6 zusammengestellt und in Fig. 3 aufgetragen.

Tabelle 6.

Clark'sche Elemente. Zusammenstellung der Resultate.

1	2	3	4	5
Reihe	Temp. ° C.	Beobachtet Gruppe IV	Berechnet nach der Formel	Abweich. ²⁾ Beob. - Ber. 10 ⁻⁵ Volt
(7—14) (37—47)	0	1,44936	[4921]	[+4]
(48, 49)	5,16	4389	4383	—5
16	9,57	3918	3906	+1
17	11,22	3726	3720	—5
18	11,73	3666	3662	—7
19	13,30	3488	3480	—3
(21, 22), 35	15,93	3176	3168	—3
20	16,50	3120	3100	+9
51	17,16	3029	3020	—2
(25, 56) (1—3)	17,53	2988	2974	+3
24	17,82	2955	2939	+5
28	22,96	2301	2288	+2
(26, 27)	23,71	2205	2190	+4
(30, 31)	29,95	1357	1345	+1

Die Gesichtspunkte, die hierbei zum Ausschluss noch einiger anderer Reihen als wie bei den Cadmiumelementen führten, sind p. 31 ausführlich auseinander gesetzt. Auch ist

1) C. Barnes, Journ. of phys. Chem. 4. p. 339. 1900. Die Formel soll zwischen 415° und 40° C. gelten.

2) Abzüglich einer Constanten von 11×10^{-5} Volt. Die Formel soll zwischen +15° und +40° C. gelten.

die Gruppierung der Reihen in Tab. 6 naturgemäss eine etwas andere als in Tab. 5, da Versuche bei einander nahe liegenden Temperaturen, die für die Cadmiumelemente unbedenklich gemittelt werden konnten, hier einzeln aufgeführt werden mussten (vgl. z. B. die Reihen 17 und 18).

In der Spalte 5 von Tab. 6 sind wieder die Differenzen „Beobachtet minus Berechnet“ mitgeteilt unter Abzug einer Constanten von 11×10^{-5} Volt, um die Formelcurve mit der die beobachteten Werte am besten darstellenden Curve bei 15° C. zur Deckung zu bringen.

Der Punkt 0° ist nicht direct nach der auf p. 6 aufgeführten Formel für das Clarkelement, sondern unter Be-

Fig. 3.

Clarkelemente. Abweichung von der Temperaturformel.

nutzung der beobachteten Differenz $Cl_{0^{\circ}} - Cl_{15^{\circ}} = 0,01641$ Volt (vgl. p. 46) und dem Wert $1,4328_0$ für 15° berechnet, da hierdurch für diesen Punkt eine richtigere Zahl erhalten wird als nach der Formel. Von 5° ab ist die letztere zu Grunde gelegt, wodurch allerdings eine kleine Discontinuität hervorgerufen wird, die aber bei der Temperatur von 5° wenige Hunderttausendtel nicht übersteigen kann (vgl. hierzu Jaeger und Kahle, l. c. p. 170).

Es ist nicht zu verwundern, dass die Abweichungen zwischen Beobachtung und Formel bei den Clarkelementen etwas grösser sind und unregelmässiger verlaufen als bei den Cadmiumelementen. Immerhin kann auch hier die Uebereinstimmung, da nirgends der Betrag von 0,0001 Volt erreicht wird, als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Verhältnis von Clark- zu Cadmiumelementen. Zum Schluss seien noch die Verhältniszahlen zusammengestellt, die aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen für die Beziehung des Clarkelementes zu den Cadmiumelementen folgen.

Es ergibt sich unter Benutzung der Tab. 5 u. 6 das Mittel

der 13 proc. Cadmiumelemente bei 20° zu	1,01862 Volt
„ 14,3 proc. „ „ 20° „	1,01868 „
	Mittel zu 1,01865 Volt
„ Clarkelemente bei 0° zu	1,44936 „
„ „ „ 15° „	1,43291 „

also

$$Cl_{0^{\circ}} : Cd_{20^{\circ}} = 1,42282$$

$$Cl_{15^{\circ}} : Cd_{20^{\circ}} = 1,40667_5$$

$$Cl_{0^{\circ}} - Cl_{15^{\circ}} = 0,01645 \text{ Volt.}$$

III. Herstellung von neuen Elementen Ende 1900.

Ende November 1900 stellten wir die folgenden 40 H-förmigen Cadmiumsulfatelemente (mit Ueberschuss von Krystallen) her:

1. 20 Elemente (b_1 bis b_{20}) mit 13 proc. Cadmiumamalgam (13 T. Cd in 100 T. Amalgam). 2. 20 Elemente (β_1 bis β_{20}) mit 12 proc. Amalgam.

Abgesehen vom Gehalt des Cadmiumamalgams wurden die 40 Elemente vollständig identisch zusammengesetzt.

Die Elemente mit 12 proc. Amalgam sollten dazu dienen, weitere Erfahrungen über das Verhalten verschieden concentrirter Cadmiumamalgame, namentlich in der Nähe von 0°, zu sammeln. Die Wahl dieses Amalgams war um so unbedenklicher, als nach den früheren Untersuchungen (vgl. p. 3) die elektromotorische Kraft des Elementes bei gewöhnlicher Temperatur hierdurch nicht merkbar beeinflusst werden konnte, während andererseits zu erwarten war, dass die innere Uebereinstimmung der Elemente eine ebenso gute sein würde, als für diejenigen mit 13 proc. Amalgam. Die im Folgenden beschriebenen Versuche liefern dafür eine vollkommene Bestätigung.

Diese Versuche beschränken sich auf die mehrmalige Vergleichung der Elemente untereinander *bald nach ihrer Zusammensetzung* und auf ihr Verhalten bei 0°. Es ist für später in Aussicht genommen, den Temperaturcoefficienten der Elemente mit 12 proc. und 13 proc. Amalgam unter Zuziehung von noch verdünnteren Amalgamen bis zum Gefrierpunkt der

Cadmiumsulfatlösung (etwa -16° C.) hinab zu verfolgen, um festzustellen, ob der bei 0° gefundene Unterschied in der elektromotorischen Kraft beider Elementensorten (vgl. Tab. 10) sich in tieferen Temperaturen noch vergrößert. Hier kam es nur darauf an, die im vorigen Abschnitt bereits bewiesene Thatsache nochmals an Hand einer grossen Zahl von neu hergestellten Elementen zu bestätigen, dass nämlich die in der Nähe von 0° auftretenden Unregelmässigkeiten lediglich durch eine zu hohe Concentration des Cadmiumamalgams bedingt sind.

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, die in ihrer Einrichtung und Bedeutung vollkommen der Tab. 3 entspricht, sind auch die Messungen dieses Abschnittes auf dasselbe Normal bezogen wie die des vorigen, d. h. auf den Mittelwert der Elemente a_6 bis a_{10} , die sich in einem besonderen kleinen Petroleumbad befanden. Die zu messenden Elemente b_1 bis b_{20} und β_1 bis β_{20} waren, eng zusammengedrängt, in einem geräumigeren Petroleumbad untergebracht, dessen Flüssigkeit durch zwei kräftige Turbinenrührer durcheinander gemischt und dessen Temperatur an zwei Thermometern abgelesen wurde.

Tabelle 7.

Elemente a_6 bis a_{10} bei Zimmertemperatur.

Reihe	1	2	3	9
Temp.	18,6°	16,6	18,7	19,8
a_{10}	1,01 865	872	865	861
a_9	863 ₅	871	864	860
a_8	865	872 ₅	864 ₅	860
a_7	866 ₅	875	866	861
a_6	866	874	865	860
Mittel	1,01 865 ₂	872 ₉	864 ₉	860 ₄
auf 20° C. reducirt	1,01 860 ₁	860 ₇	860 ₁	859 ₆

Die Tab. 8 enthält in vier 2 Monate umfassenden Reihen die *Messungen bei Zimmertemperatur*.

Tabelle 8.

Elemente b_1 bis b_{20} und β_1 bis β_{20} bei Zimmertemperatur.

Elemente mit 13 proc. Amalgam.					Elemente mit 12 proc. Amalgam.				
Reihe	1	2	3	9	Reihe	1	2	3	9
Datum	28. XI. 1900	3. XII. 1900	15. XII. 1900	31. I. 1901	Datum	28. XI. 1900	3. XII. 1900	15. XII. 1900	31. I. 1901
Temp.	18,2°	17,2°	18,9°	19,9°	Temp.	18,3°	17,3°	19,0°	19,9°
b_1	1,01 901	902 ₅	892	884	β_1	1,01 898	900 ₅	889	881
b_2	900	901 ₅	891	883 ₅	β_2	896 ₅	899	888	880 ₅
b_3	899 ₅	901	890 ₅	883	β_3	896	899	888	880 ₅
b_4	900 ₅	902	891 ₅	883	β_4	894	896 ₅	886	879
b_5	898	900	890	882	β_5	896	898	887	880
b_6	899	900	890	882	β_6	894	896 ₅	886	879
b_7	899	901	891	882 ₅	β_7	895	897 ₅	886 ₅	880
b_8	900	901	891	882 ₅	β_8	894	897	886	880
b_9	896 ₅	899	890	881	β_9	895	898	886 ₅	880
b_{10}	898	901	890	881 ₅	β_{10}	896 ₅	899	887 ₅	881
b_{11}	898	901	890	882	β_{11}	896	898	887	880
b_{12}	898	901	890	881 ₅	β_{12}	895 ₅	897 ₅	887	880
b_{13}	898 ₅	901	891	882	β_{13}	896 ₅	898	887 ₅	880
b_{14}	900	902	891 ₅	882	β_{14}	896	898	887 ₅	880
b_{15}	900	901 ₅	892	882	β_{15}	895 ₅	898	887	880
b_{16}	898	900	890	881 ₅	β_{16}	897	899	887 ₅	880 ₅
b_{17}	896	899 ₅	889 ₅	881 ₅	β_{17}	896 ₅	899	887 ₅	880 ₅
b_{18}	897 ₅	900	889 ₅	881	β_{18}	899	900 ₅	888 ₅	880 ₅
b_{19}	898	901	890 ₅	882 ₅	β_{19}	897	899	887 ₅	880
b_{20}	897	899 ₅	889 ₅	881	β_{20}	897	899	887	880
Mittel	1,01 898 ₆	900 ₈	890 ₅	882 ₁	Mittel	1,01 896 ₀	898 ₄	887 ₂	880 ₁
auf 20° C. reducirt	1,01 891 ₉	890 ₀	886 ₃	882 ₁	auf 20° C. reducirt	1,01 889 ₇	887 ₉	883 ₄	880 ₁

Die erste Messungsreihe am 28. XI. fand etwa 8 Tage nach dem Zusammensetzen der Elemente statt. Eine Discussion der Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur soll erst nach der Besprechung der Versuche bei 0° stattfinden.

Für die *Messungen bei 0°* wurde wieder der in Fig. 1 abgebildete Thermostat benutzt. Da der Zinkkasten *a* nicht Raum genug bot für die gleichzeitige Untersuchung aller Elemente (ausser den oben erwähnten 40 Elementen wurden noch

ca. 20 Versuchselemente bei 0° gemessen, auf die hier nicht näher eingegangen wird), so mussten die Beobachtungen in zwei Gruppen A und B vom 9. I. bis 12. I. bez. vom 16. I. bis 21. I. 1901 vorgenommen werden (Tab. 10). Bei der Messung am 9. I. standen die Elemente seit ca. 48 Stunden, bei der vom 16. I. seit ca. 50 Stunden in Eis.

Tabelle 9.
Elemente a_1 bis a_{10} bei Zimmertemperatur.

Gruppe A.			Gruppe B.			
Reihe	4	5	Reihe	6	7	8
Datum	9. I. 01	12. I. 01	Datum	16. I. 01	19. I. 01	21. I. 01
Temp.	19,2 ^o	18,6 ^o	Temp.	18,5 ^o	16,8 ^o	15,6 ^o
a_{10}	1,01863	865	a_5	1,01865 ₅	871 ₅	875 ₅
a_9	861 ₅	864	a_4	868 ₅	875	880
a_8	861 ₅	863 ₅	a_3	868	875	880
a_7	863	865	a_2	868 ₅	875	880
a_6	862	864	a_1	868	875	880
Mittel	1,01862 ₂	864 ₃	Mittel	1,01867 ₇	874 ₃	879 ₁
auf 20° C. reducirt	1,01859 ₂	859 ₂	auf 20° C. reducirt	1,01863 ₇	864 ₃	865 ₁

Für die Gruppe A wurde als Normal in der gewöhnlichen Weise der Mittelwert von a_{10} bis a_6 unmittelbar benutzt (vgl. Tab. 9). Bei der Gruppe B dagegen hielten wir es für rätlich, die Elemente a_{10} bis a_6 selbst auf 0° zu bringen, einmal um die Zahl der bei 0° untersuchten Elemente noch um 5 Stück zu vermehren, hauptsächlich aber, um allen Einwänden zu begegnen, da ja diese 5 Elemente die Messungsgrundlage fast der ganzen Arbeit bilden.

Bei der Gruppe B wurde deshalb zunächst das Mittel aus den auf Zimmertemperatur befindlichen Elementen a_5 bis a_1 als Normal benutzt (vgl. Tab. 9). Durch vier besondere Vergleichsreihen, deren Mitteilung hier unterbleiben kann, ergab sich, dass das Mittel aus a_5 bis a_1 um $15 \cdot 10^{-6}$ Volt höher war als das Mittel aus a_{10} bis a_6 .¹⁾ Diese sehr kleine Correction

1) Die Reihen 1 bis 3 und 56 der Tab. 4 geben identisch dasselbe Resultat für diese Beziehung.

ist bei den auf 20° reducirten Mitteln von Gruppe B der Tab. 9 berücksichtigt, sodass auch die reducirten Mittelwerte der Gruppe B in Tab. 10 sich auf den allen übrigen Messungen zu Grunde liegenden Normalwert beziehen.

Tabelle 10.

Elemente b_1 bis b_{20} , β_1 bis β_{20} und a_6 bis a_{10} bei 0° .

Gruppe A						Gruppe B			
Reihe	4	5		4	5	Reihe	6	7	8
Datum	9. I. 01	12. I. 01		9. I. 01	12. I. 01	Datum	16. I. 01	19. I. 01	21. I. 01
Temp.	0°	0°		0°	0°	Temp.	0°	0°	0°
b_1	1,01929 ₅	928 ₅	β_6	1,01916 ₅	916	a_6	1,01890 ₅	892	893
b_2	925 ₅	924	β_7	916 ₅	916	a_7	890	892	893
b_3	932	928	β_8	915	916	a_8	882	885	887
b_4	929 ₅	928	β_9	915	915	a_9	880 ₅	885	886
b_5	922	921	β_{10}	916	916	a_{10}	876	881	882 ₅
b_6	929 ₅	927	β_{11}	918	918	Mittel Reduc.	1,01883 ₃ 1,01880 ₁	887 ₆ 882 ₇	888 ₃ 883 ₂
b_7	923 ₅	922	β_{12}	915	916				
b_8	930 ₅	929	β_{13}	916 ₅	917				
b_9	927	925	β_{14}	917	917	β_1 β_2 β_3 β_4 β_5	1,01920 920 920 917 ₅ 918	921 921 921 919 919	921 ₅ 921 921 920 920
b_{10}	927	925	β_{15}	915	916				
b_{11}	929 ₅	927 ₅	β_{16}	918	918				
b_{12}	922	922	β_{17}	916 ₅	917				
b_{13}	929	927	β_{18}	915	916				
b_{14}	927	926	β_{19}	909 ₅	913				
b_{15}	926	925	β_{20}	917	917				
Mittel	1,01927 ₃	925 ₇		1,01915 ₈	916 ₃	Mittel	1,01919 ₁	920 ₂	920 ₇
Reduc.	1,01928 ₁	926 ₅		1,01916 ₆	917 ₁	Reduc.	1,01915 ₄	915 ₉	915 ₆
						b_{16}	1,01926	926	928
						b_{17}	922	924	925
						b_{18}	925	926	927
						b_{19}	927	927	928 ₅
						b_{20}	918 ₅	921	922
						Mittel	1,01923 ₇	924 ₈	926 ₁
						Reduc.	1,01920 ₀	920 ₆	921 ₀

Aus den Tab. 8 und 10 ergeben sich nun die folgenden Resultate:

Die Uebereinstimmung der neu hergestellten Elemente untereinander ist eine ebenso gute, wie sie früher an Elementen mit 13 proc. Amalgam beobachtet worden war, d. h. die Abweichungen vom Mittel übersteigen nicht 1 bis 2 hunderttausendtel Volt (vgl. z. B. Tab. 8 Reihe 9).

Dabei unterscheidet sich die elektromotorische Kraft der 12 proc. Elemente von der der 13 proc. bei Zimmertemperatur nicht mehr, als die Elemente einer Sorte voneinander abweichen. Der Mittelwert der ersteren ist 2 Monate nach der Herstellung um 0,00002 Volt niedriger als derjenige der 13 proc. Elemente.

Bei 0° zeigt keines der in Tab. 10 aufgeführten 45 Elemente ein anomales Verhalten. Die Uebereinstimmung ist vielmehr eine ähnlich gute wie bei Zimmertemperatur. Indessen haben die 12 proc. Elemente bei 0° eine etwas grössere Differenz gegen die elektromotorische Kraft der gleichzeitig hergestellten 13 proc. als bei Zimmertemperatur, nämlich im Mittel sind sie etwa um 0,00009 Volt kleiner.

Eine bisher noch nicht erwähnte Erscheinung fällt indessen bei Betrachtung der Tab. 8 sofort auf, nämlich die Thatsache, dass die Ende 1900 hergestellten Elemente bei Zimmertemperatur eine anfänglich um 0,0003 Volt *höhere* elektromotorische Kraft zeigen, als der den Messungen zu Grunde liegende Mittelwert 1,01860, bei 20° C. (vgl. die reducirten, auf 20° bezogenen Mittel von Tab. 8). Innerhalb der zwei ersten Monate findet aber bereits eine deutliche Abnahme statt, sodass die Elemente am 31. I. 1901 nur noch um 0,0002 Volt zu hoch waren. Bei der etwa zehnmal so grossen relativen Uebereinstimmung der neuen Elemente untereinander musste eine systematische Ursache vorliegen, deren Aufdeckung uns lange Zeit beschäftigte. Durch Versuche, deren Mitteilung bei späterer Gelegenheit erfolgen soll, haben wir nachgewiesen, dass die zu hohe elektromotorische Kraft allein durch das Mercurosulfat bedingt wird. Zwei Sorten dieses Salzes (die eine von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, die andere von E. Merck in Darmstadt) verhielten sich, obwohl sie beide sehr rein waren, elektromotorisch verschieden. Versuchselemente, die mit dem Merck'schen Mercurosulfat zusammen-

gesetzt waren, zeigten, *unmittelbar nach der Zusammensetzung gemessen* (ca. $\frac{1}{2}$ Stunde bis 1 Stunde), in mehreren Fällen um über 1 Millivolt zu hoch. Diese Abweichung verminderte sich aber so rasch, dass nach ungefähr einer Woche ihre elektromotorische Kraft den Normalwert nur noch um ca. 3 bis 4 Zehntausendtel übertraf. Die Erscheinungen an den Versuchselementen decken sich also vollkommen mit den Erfahrungen, die an den Elementen b_1 bis b_{20} bez. β_1 bis β_{20} (mit Merck'schem Mercurosulfat) beobachtet wurden. Bei diesen betrug ja ebenfalls bei der ersten Messung, die, wie erwähnt, eine Woche nach dem Zusammensetzen stattfand, die Abweichung 0,0003 Volt. Es ist anzunehmen, dass die Differenz in einigen Monaten ganz verschwunden sein wird. Das Kahlbaum'sche Mercurosulfat gab dagegen unmittelbar nach der Herstellung sofort nahezu normale Werte. Hierdurch erklärt sich, dass diese interessante Erscheinung nicht schon im Vorjahre bei der Anfertigung der Elemente a_1 bis a_{17} etc. beobachtet wurde. Damals verwendeten wir Kahlbaum'sches Mercurosulfat; überdies fand die erste Messungsreihe erst 4 Monate nach der Zusammensetzung statt, sodass selbst bei Verwendung des anderen Salzes die Elemente schon wahrscheinlich nahe den definitiven Wert gehabt hätten.

Wir beabsichtigen auf diesem Gebiet noch weitere Versuche anzustellen, um eine endgültige Erklärung für das besprochene Verhalten zu finden, das von anderer Seite an Clark-elementen ebenfalls schon beobachtet worden ist.¹⁾

IV. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den einzelnen Abschnitten gefundenen Resultate seien hier kurz zusammengestellt und, soweit dies nicht schon bereits geschehen ist, mit den früher in der Reichsanstalt erhaltenen Ergebnissen verglichen.

1. *Verhältnis der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes zu der des Cadmiumelementes mit gesättigter Lösung.* — Die

1) Vgl. K. Kahle, Zeitschr. f. Instrumentenk. **13**. p. 299. 1893; Wied. Ann. **51**. p. 183. 1894. Die von Lord Rayleigh früher (Phil. Trans. **176**. p. 786. 1886) gefundenen Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Clarkelementen kurze Zeit nach dem Zusammensetzen, die aber Beträge bis zu 2 Proc. erreichen, hängen zum Teil wohl mit den von uns beobachteten Erscheinungen zusammen.

Tab. 11 enthält die seit März 1896 für die Beziehung beider Elementengattungen aufeinander gefundenen Zahlen. Die beiden letzten Reihen sind dieser Mitteilung entnommen (p. 10 und 39), die anderen den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt.

Tabelle 11.

Nr.	Zeit	Gewicht der Beob.	Clark 0°	Clark 15°	Clark 0° minus Clark 15° Volt	Beobachter
			Cadmium 20°	Cadmium 20°		
1	März 1896	1	1,4227	1,4066	0,0164	Jaeger Wachsmuth Jaeger, Kahle
2	Jan. 1897	2	1,42277	1,40676	0,01631	
3	Nov. 1897	3	280	660	650	" "
4	Oct. 1899	3	283	679	634	
5	Dec. 1900	3	282	667 ₅	645	{ Jaeger Lindeck
Gesamt-Mittel			1,42280	1,40669	0,01641	
früh. Mittel (Nr. 1—3)			1,42277	1,40665	0,01642	

Die Uebereinstimmung darf als eine sehr gute bezeichnet werden, da keine Abweichung der einzelnen Verhältniszahlen vom Mittelwerte ein Zehntausendtel erreicht. Hierbei ist ist noch zu bedenken, dass die obigen Zahlen von mehreren Beobachtern zu verschiedenen Zeiten, jedesmal in anderer Versuchsanordnung und immer wieder an anderen Elementen verschiedenen Alters erhalten wurden.

Unter dem Gesamtmittel ist auch das Mittel aus den drei ersten Reihen aufgeführt, wie es früher angegeben war. Die damals den Reihen beigelegten Gewichte sind beibehalten und den beiden neuen Reihen sind ebenfalls die Gewichte 3 gegeben worden. Die Differenz der beiden Mittelwerte ist geringer als 3 Hunderttausendtel. Auf dem älteren Mittelwerte des Verhältnisses Clark 0°/Cadmium 20° (1,42277) beruhen die auf p. 6 mitgeteilten Formelwerte für das Clark-element bei 15° (1,4328 Volt) und das Cadmiumelement mit Ueberschuss an Krystallen bei 20° (1,0186 Volt).

2. Die früher aufgestellten *Temperaturformeln* für das Clark-element und das Weston'sche Cadmiumelement (mit 14,3 proc.

Amalgam und gesättigter Lösung) sind so vollkommen bestätigt worden, als es irgend erwartet werden konnte.

3. Selbst diejenigen Cadmiumelemente mit 14,3 proc. Amalgam, die in der Nähe von 0° besonders stark vom Normalwerte abweichen, sind von etwa $+10^{\circ}$ ab als Normalelemente wieder brauchbar.

4. Cadmiumelemente, die mit 13 proc. bez. 12 proc. Amalgam zusammengesetzt sind, zeigen, auch wenn sie mehr als eine Woche lang auf 0° waren, keine irgendwie in Betracht kommenden Unregelmässigkeiten. Diese Thatsache ist aus Versuchen an *nahezu 80 Elementen* abgeleitet. *Diese Elemente sind also bis auf 0° herab als Normalelemente brauchbar.*

Hierdurch ist der bindende Beweis geliefert, dass die Unregelmässigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° nichts mit einer etwaigen Umwandlung des Cadmiumsulfats zu thun haben, also nicht analog sind den beim Clarkelement nachgewiesenen Umwandlungserscheinungen¹⁾, sondern dass sie nur auf das noch nicht genügend aufgeklärte Verhalten des 14,3 proc. Cadmiumamalgams zurückzuführen sind. Auf die Thatsache, dass das Verhalten des Amalgams bei diesen Unregelmässigkeiten der Cadmiumelemente die Hauptrolle spielt, hat Hr. E. Cohen zuerst hingewiesen.

Ohne an dieser Stelle nochmals auf die weniger wichtigen Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung einzugehen, ziehen wir aus ihr in Uebereinstimmung mit den früheren Veröffentlichungen der Reichsanstalt über diesen Gegenstand den Schluss:

*Das Weston'sche Cadmiumelement ist in hervorragender Weise als Normalelement brauchbar.*²⁾

Demgegenüber kommt Hr. E. Cohen in seiner eingangs erwähnten Veröffentlichung zu den folgenden Schlüssen:³⁾

1) Vgl. z. B. W. Jaeger, Wied. Ann. **63**. p. 354. 1897.

2) In Bezug auf die von der Weston-Co. ausgegebenen Cadmiumelemente sei auf den Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt vom Jahre 1899 (Zeitschr. f. Instrumentenk. **20**. p. 175. 1900) und den in den nächsten Heften des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift erscheinenden Bericht vom Jahre 1900 verwiesen.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**. p. 631. 1900; eine kurze Erwiderung hierauf haben wir ebenda **35**. p. 98. 1900 und Ann. d. Physik. **3**. p. 366. 1900 veröffentlicht.

1. „Cadmiumsulfat ($\text{CdSO}_4, \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$) kann unterhalb 15° in zwei verschiedenen Modificationen auftreten.“

2. „Cadmiumamalgam (14,3 Proc. Cd) kann unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen.“

3. „Bei $0,0^\circ$ besteht zwischen den beiden Formen des Cadmiumamalgams eine Potentialdifferenz von 5 Millivolt.“

4. „Das Westoncadmiumelement, sowohl die von der Reichsanstalt studirte Form, wie diejenige der European Weston Electrical Instrument Co. sind unterhalb 23° metastabile Gebilde, welche sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln können.

Da diese Umwandlung von einer namhaften Aenderung der elektromotorischen Kraft begleitet wird, sind diese Elemente unbrauchbar als Normalelemente.“

5. „Die Untersuchungen der Reichsanstalt sind an metastabilen Westonelementen ausgeführt worden, und die Temperaturformel, von Jaeger und Wachsmuth gegeben, bezieht sich also bis 23° auf die metastabilen Westonelemente, während dieselbe von 23° an auch für die stabile Form Gültigkeit besitzt.“

Hierzu sei zunächst bemerkt, dass Hr. Cohen den im Original ebenfalls durch den Druck besonders hervorgehobenen Passus 4 bereits zurückgezogen hat¹⁾, da bei der Deutung seiner Versuche ein Versehen untergelaufen ist.

Der von ihm als metastabil bezeichnete Zustand müsste nämlich nach Hrn. Cohen's eigenen Beobachtungen als *stabil* bezeichnet werden, worauf er von Hrn. Dr. W. Böttger in Leipzig aufmerksam gemacht worden ist. Hierdurch verlieren die Schlussfolgerungen von Nr. 4 und 5 jede Bedeutung.²⁾

Ueber die anderen Punkte ist noch folgendes zu bemerken. Zu 1.: Falls man sich auf den Standpunkt der Herren Kohnstamm und Cohen stellt, dass die von ihnen beobachteten Unregelmässigkeiten in der Löslichkeit des Cadmiumsulfats einen Beweis für die Existenz zweier Modificationen dieses

1) Bis jetzt nur veröffentlicht in den Berichten der Amsterdamer Akademie (Sitzung vom 24. Nov. 1900).

2) Es sei noch darauf hingewiesen, dass Hr. Cohen seine Schlüsse auch auf die Elemente der Weston-Co. ausgedehnt hat, ohne zu beachten, dass diese Elemente gar kein 14,3 proc. Amalgam enthalten, auf das allein sich die Versuche des Hrn. Cohen beziehen.

Salzes unterhalb 15° bilden¹⁾, so reicht dies, wie Hr. Cohen übrigens l. c. jetzt selbst zugiebt²⁾, nicht hin, um praktisch in Betracht kommende Aenderungen der elektromotorischen Kraft des Cadmiumelementes — auch nicht bei 0° — zu erklären.

In Uebereinstimmung damit haben unsere Versuche mit 13 proc. Amalgam (die von den grossen, bei 14,3 proc. Amalgam manchmal auftretenden Störungen frei sind) keine irgendwie in Betracht kommende Abweichung der Temperaturcurve vom regelmässigen Verlauf ergeben, die auf eine bei 15° C. stattfindende Umwandlung des Cadmiumsulfats hinwies.

Die von Hrn. Cohen als Stütze für die Umwandlungserscheinungen des Cadmiumsulfats bei 15° herangezogene Untersuchung von Hrn. Barnes (l. c.) sind ebenfalls an Elementen mit 14,3 proc. Amalgam angestellt und die dort beobachteten Unregelmässigkeiten beruhen offenbar auf dem Verhalten des Amalgams und haben mit der Umwandlung des Sulfats nichts zu thun. Nachdem jetzt Hr. Cohen selbst den Grund der Unregelmässigkeiten im Verhalten des Cadmiumamalgams erkannt hatte, durfte er also die Versuche von Hrn. Barnes nicht mehr zu obigem Zweck heranziehen.

Zu 2. u. 3.: Die Behauptung von Hrn. Cohen, dass das Cadmiumamalgam unterhalb 23° in zwei verschiedenen Modificationen bestehen kann, beruht auf einigen Versuchen an einem einzigen Element. Wie in einer kürzlichen Veröffentlichung der Reichsanstalt (vgl. p. 11) nachgewiesen ist, er-

1) Ph. Kohnstamm u. E. Cohen, Wied. Ann. 65. p. 344. 1898. Die gezeichnete Löslichkeitscurve des Cadmiumsulfats giebt die Beobachtungen nicht ganz richtig wieder, sodass man ein unzutreffendes Bild von der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur erhält.

2) Vgl. hiermit den Wortlaut des Resultates, zu dem die Herren Kohnstamm und Cohen in der oben erwähnten Arbeit kommen: „Auf verschiedenen Wegen ist im Obigen nachgewiesen, dass die Abweichungen, welche Jaeger und Wachsmuth im Temperaturcoefficienten des Normalelementes von Weston gefunden haben, der Umwandlung zuzuschreiben ist, welche das $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 15° erleidet. Für den praktischen Gebrauch dieses Elementes ergibt sich daraus die Vorschrift, dasselbe stets oberhalb dieser Temperatur zu benutzen, wenn man sich vor den erwähnten Abweichungen schützen will. Wird diese Vorschrift befolgt, so besitzt man in dem Westonelement ein Normalelement, welches gewiss in jeder Hinsicht dem Clarkelement vorzuziehen ist.“

reichen die Unregelmässigkeiten bei 14,3 proc. Amalgam durch Abkühlung auf 0° die verschiedensten Beträge. In den vorstehenden Untersuchungen ist ferner gezeigt, dass nicht einmal dasselbe Element, wenn es wiederholt auf 0° gebracht wird, stets dieselben Abweichungen ergibt. Für andere Elemente würde Hr. Cohen vermutlich andere Temperaturgrenzen gefunden haben, unterhalb deren eine merkbare Abweichung vom normalen Verhalten auftritt. Die Folgerungen des Hrn. Cohen haben also nur für das von ihm untersuchte Amalgam in einem speciellen Fall Geltung und hätten nicht in so allgemeiner Form ausgesprochen werden dürfen. Immerhin haben seine Versuche gezeigt, dass die in der Reichsanstalt zuerst beobachteten Unregelmässigkeiten¹⁾ von Cadmiumelementen mit 14,3 proc. Amalgam in der Nähe von 0° auf das Verhalten des Cadmiumamalgams zurückzuführen sind.

Wie im Eingang unserer Arbeit erwähnt, hat die Reichsanstalt bereits im Jahre 1898 darauf hingewiesen, dass das 14,3 proc. Amalgam vorteilhaft durch etwas verdünnteres zu ersetzen ist, und hat deshalb bei der Neuherstellung von Elementen im Jahre 1899, also ein Jahr vor der Veröffentlichung der Versuche des Hrn. Cohen, 13 proc. Amalgam benutzt. Unsere vorstehenden Untersuchungen haben nunmehr den, wie wir glauben, unanfechtbaren Beweis geliefert, dass gegen solche Elemente mit verdünnterem Amalgam (13 und 12 proc.) von keiner Seite ein Einwand erhoben werden kann.

Charlottenburg, im Februar 1901.

1) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 583. 1896.

(Eingegangen 1. März 1901.)