6. *Das Cadmium-Normalelement; von W. Jaeger und R. Wachsmuth.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)¹⁾

Zur Bestimmung der Stromstärke werden an Stelle des Silbervoltameters in neuerer Zeit vielfach Normalelemente, speciell Clark-Elemente, benutzt. Es lassen sich die Einzelmessungen mit denselben bequemer und genauer gestalten, als mit dem Silbervoltameter; auch können Normalelemente in Fällen Anwendung finden, in denen das Voltameter nicht brauchbar ist. Diese Messungen durch ein Normalelement sind innerhalb der Grenzen vergleichbar, innerhalb deren das Element reproducirbar und constant ist. Für die Clark-Elemente hat Hr. Kahle gezeigt, dass die nach seinen Vorschriften zusammengesetzten H-förmigen Elemente sich auf etwa $\frac{1}{10000}$ constant halten und auch innerhalb dieser Grenzen reproducirbar sind.²⁾

Die bekannten grossen Unbequemlichkeiten, welche der bedeutende Temperaturcoefficient des Clark-Elements (ca. $\frac{1}{1000}$ Volt pro Grad) mit sich bringt, wenn man genau messen will, machten es erwünscht, ein Element aufzusuchen, das nur geringe Aenderungen der electromotorischen Kraft mit der Temperatur aufweist und in den übrigen Eigenschaften dem Clark-Element womöglich nicht nachsteht.

Hr. Weston in Newark³⁾ hat vor längerer Zeit ein Element vorgeschlagen, das nach seinen Angaben von der Temperatur so gut wie unabhängig sein soll. Dasselbe entspricht genau dem Clark-Elemente, nur ist das Zink darin durch Cadmium ersetzt.⁴⁾

1) Theilweise bereits in der Electrotechnischen Zeitschrift p. 507. 1894 mitgetheilt.

2) K. Kahle, Ztschr. f. Instk. **12.** p. 117. 1892; **13.** p. 191 u. 293. 1893; Wied. Ann. **51.** p. 174 u. 203. 1894. Hier findet sich auch Literaturangabe über die früheren Arbeiten.

3) Vgl. auch Dearlove, Electrician **31.** p. 645. 1893.

4) Uebrigens wurden Cadmiumelemente bereits im Jahre 1884 von Hrn. Czapski angewandt. Wied. Ann. **21.** p. 235. 1884.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche betreffen:

1. die Bestimmung des Verhältnisses der electromotorischen Kraft des Cadmium-Elementes zu der des Clark-Elementes;
2. die Abhängigkeit des Cadmium-Elementes von der Temperatur;
3. die Reproducirbarkeit des Elementes und den Einfluss von Verunreinigungen;
4. die Constanz in grösseren Zeiträumen.

Wie unsere Versuche zeigen, beträgt die Aenderung der electromotorischen Kraft dieses Elementes pro 1° C. bei Zimmertemperatur nur etwa $\frac{4}{1000}$ Proc. (beim Clark-Element ca. $\frac{1}{10}$ Proc.). In Bezug auf Constanz und Reproducirbarkeit steht es dem Clark-Element nicht nach; seine electromotorische Kraft ist nahe ein Volt.

1. Electromotorische Kraft des Cadmium-Elementes.¹⁾

Die electromotorische Kraft des Cadmium-Elementes wurde durch Vergleichung derselben mit derjenigen des Clark-Elementes bei Zimmertemperatur (zum Theil auch bei 0°) mittels eines Feussner'schen Compensationsapparates, dessen Widerstände vorher untersucht waren, ermittelt. Die zu den Messungen benutzten, von Hrn. Kahle hergestellten Clark-Elemente (16 Stück) hatten die Rayleigh'sche H-Form und waren meistens analog dem p. 580 beschriebenen Typus III zusammengesetzt. Ihre Spannungen wurden durch Gegenschalten (p. 580) je zweier Elemente miteinander verglichen, ebenso die Spannungen der 22 in Frage kommenden Cadmium-Elemente; auf diese Weise erhielt man für jede Sorte von Elementen einen guten Durchschnittswerth.

Bei den Vergleichungen schaltete man meist mehrere Elemente hintereinander und verglich so beispielsweise die nahe gleichen Spannung von sieben Cadmium-Elementen mit der von fünf Clark-Elementen. Die letzteren standen hierbei in Petroleumbädern, deren Temperatur durch gut untersuchte Thermometer bestimmt wurde, und man beobachtete sowohl bei steigender, wie bei fallender Temperatur des Bades, um systematische Fehler infolge Zurückbleibens der Elemente hinter

1) In der früheren Veröffentlichung ist die electromotorische Kraft nur vorläufig angegeben.

der Temperatur des Bades zu vermeiden. Die Cadmium-Elemente standen zum Theil ebenfalls in Petroleum, zum Theil in Luft.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Beobachtungsergebnisse der Vergleichen bei Zimmertemperatur enthalten.¹⁾

Vergleichung der Cadmium- und Clark-Elemente bei Zimmertemperatur.
Cadmium-Elemente, red. auf 20°.

Nr.	Bezeichnung	Widerstand beob.	t	Red. Widerstand auf $t = 20^\circ$
1	Gruppe <i>a</i> von 4 Elementen	6747,4 + 0,2	Ohm 18,3°	6747,2 Ohm
3	„ <i>b</i> „ 7 „	8821,2 + 0,8	16,4	8821,0
6	„ <i>c</i> „ 7 „	8821,2 + 0,8	17,0	8821,1
8	„ <i>b</i> „ 7 „	8821,3 + 0,8	16,6	8821,1
11	„ <i>b</i> „ 7 „	8820,9 + 0,8	16,8	8820,7
12	„ <i>b</i> „ 7 „	8820,2 + 0,8	17,2	8820,1

Clark-Elemente, red. auf 15°.

Nr.	Bezeichnung	Widerstand beob.	t	Red. Widerstand auf $t = 15^\circ$
2	Gruppe <i>a'</i> von 3 Elementen	7094,1 - 0,1	Ohm 18,68°	7115,6 Ohm
4	„ <i>b'</i> „ 5 „	8848,9 + 1,0	16,48 (steigd.)	8860,8
5	„ <i>b'</i> „ 5 „	8848,6 + 1,0	16,50 (steigd.)	8860,6
7	„ <i>b'</i> „ 5 „	8848,1 + 1,0	16,58 (steigd.)	8860,7
9	„ <i>c'</i> „ 5 „	8848,7 + 1,0	16,42 (steigd.)	8860,1
10	„ <i>b'</i> „ 5 „	8835,3 + 0,9	18,39 (fallend)	8861,2
13	„ <i>b'</i> „ 5 „	8838,6 + 0,9	18,02 (fallend)	8861,6

Diejenigen Gruppen, welche aus denselben Elementen bestehen, sind mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet; die Reihenfolge der Beobachtungen wird durch die Numerirung angedeutet. Die auf das Wasserstoffthermometer reducirten

1) Nr. 1 und 2 sind mit der gleichen, Nr. 3 bis 13 mit einer anderen Stromstärke gemessen.

Temperaturen der Elemente sind unter t angegeben; bei den Clark-Elementen ist noch bemerkt, ob die Temperatur im Steigen oder Fallen begriffen war. Die zugehörigen, am Compensationsapparat abgelesenen Widerstände sind mit ihren relativen Correctionen angegeben („Widerst. beob.“), sowie die daraus mittels der (p. 581 und 582 angegebenen) Temperaturcoefficienten der Elemente „reducirten Widerstände“, welche man für das Clark-Element bei 15° und für das Cadmium-Element bei 20° erhalten hätte.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, mit einer Genauigkeit von ungefähr einem Zehntausendtel, im Mittel das Verhältniss

$$\frac{\text{Clark } 15^{\circ}}{\text{Cadmium } 20^{\circ}} = 1,4063.$$

Aus der Zahl 1,433 int. Volt für die Spannung der hier benutzten Clark-Elemente bei 15° C.¹⁾ ergibt sich für die *Cadmium-Elemente bei 20° der Werth 1,019₀ int. Volt.*

Um ferner einen directen Anschluss zu gewinnen an die von Hrn. Kahle ausgeführte, p. 573 dieses Bandes veröffentlichte *absolute* Bestimmung der electromotorischen Kraft des Clark-Elementes bei 0° mittels des Helmholtz'schen Dynamometers, wurden die Cadmium-Elemente (bei 20°) mit denjenigen Clark-Elementen (bei 0°) verglichen, die zu dieser Bestimmung gedient haben.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt; die Bezeichnungen sind dieselben wie oben.

Vergleichung des Cadmium-Elementes bei 20° mit dem Clark-Element bei 0° .
Cadmium-Element.

Nr.	Element	Widerstand beob.	t	Red. Widerstand $t = 20^{\circ}$
1	Nr. 369	5124,3} -0,3}	18,0°	5123,6 Ohm
3	„ 359	5123,3} -0,3}	18,1	5122,7
5	„ 363	5123,7} -0,3}	18,1	5123,1
7	„ 341	5123,9} -0,3}	18,1	5123,3
8	Alle 4 Elem.	6747,4} +0,2}	18,2	6747,2

1) Die in der zweiten Abtheilung der Reichsanstalt als Normale benutzten Clark-Elemente (mit Thonzelle) sind etwa um $\frac{1}{2}$ Tausendstel Volt

Clark-Element.					
Nr.	Element	Widerstand beob.		t	Red. Widerstand $t = 0^\circ$
2	Nr. 70	7289,4 -0,4	Ohm	0°	7289,0 Ohm
4	„ 105	7288,1 -0,4		0	7287,7
6	„ 53	7288,8 -0,4		0	7288,4
9	Alle 3 Elem.	7199,3 -0,3		0	7199,0

Hieraus ergibt sich das Verhältniss ¹⁾

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

Hr. Kahle findet für diese Clark-Elemente bei 0° 1,4488 Volt; hieraus würde für das Cadmium-Element bei 20° folgen 1,0184 Volt. (Diese Volt sind keine internationalen, sondern aus einer absolut gemessenen Stromstärke und dem internationalen Ohm abgeleitet.)

2. Form und Zusammensetzung der Elemente.

Die Elemente wurden nach dem Schema

zusammengesetzt²⁾. Für die Glasgefässe ist die von Lord Rayleigh angegebene H-Form mit eingeschmolzenen Platin-electroden am bequemsten; die Electroden derselben waren electrolytisch amalgamirt. Statt des reinen Cadmiums verwandte man ein Amalgam von 1 Gewichtstheil Cadmium auf 6 Theile Quecksilber, welches bei 100° flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fest ist. (Schmelzpunkt ca. 60°.) Das Mercurosulfat Hg_2SO_4 wurde mit Krystallen und einer concentrirten Lösung von Cadmiumsulfat sowie mit grösser; für ihre Spannung wurde silbervoltametrisc bei 15° im Mittel der Werth 1,4336 int. Volt gefunden, welcher auf den Prüfungsscheinen mit 1,434 abgerundet ist.

1) Aus den beiden Verhältnisszahlen lässt sich noch ableiten

$$\frac{\text{Clark } 15^\circ}{\text{Clark } 0^\circ} = 0,9885.$$

2) In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind durch die Untersuchungen über Clark-Elemente viele Erfahrungen gesammelt worden, deren Kenntniss bei diesen Untersuchungen von Nutzen war. Vgl. K. Kahle l. c.

Quecksilber zu einer zähflüssigen „Paste“ verrieben. Durch die verschiedenen Arten der Verwendung von Cadmiumsulfat und von Quecksilber entstanden die folgenden Typen von Elementen, von denen meist Typus III als der bequemste und zuverlässigste in Anwendung kam.

Typus I besitzt als positiven Pol eine amalgamirte Platinspirale. Ueber dem Cadmiumamalgam (negativer Pol) befindet sich eine Schicht von Cadmiumsulfat-Krystallen, der übrige Theil des Elementes ist mit der Paste gefüllt. Den Verschluss jedes Schenkels bildet eine Paraffinschicht, auf der ein dünnes Stück Kork liegt; zuletzt wird das Element mit

gutem Siegelack ver-
kittet. In diesem Zu-
stand ist das Element
versandfähig (vgl. p. 590)
und kann auch in Pe-
troleumbäder ganz ein-
getaucht werden, ohne
dass Petroleum ein-
dringt. Die Paste darf
nicht zu dünn sein,
damit kein Merkuro-
sulfat durch die Schicht
der Cadmiumsulfat-Kry-
stalle hindurch zu dem
Amalgam dringt.

Typus II unterscheidet sich von I dadurch, dass der positive Pol durch Quecksilber statt durch amalgamirtes Platin gebildet wird.

Typus III. Die Paste befindet sich nur über dem Quecksilber des positiven Poles. (Vgl. Figur.) Auf den negativen Pol (1 Cd: 6 Hg) ist wieder eine Schicht von Cadmiumsulfatkrystallen aufgeschüttet. Der übrige Theil des Elementes wird mit concentrirter Cadmiumsulfat-Lösung gefüllt.

Die Vergleichung der Elemente wurde nach der von Hrn. Kahle (l. c.) beschriebenen Methode vorgenommen. Man schaltete je zwei Elemente gegeneinander und mass die Differenzen ihrer electromotorischen Kräfte durch Compensation gegen ein bekanntes Potentialgefälle.

2. Temperaturcoefficient.

Der Temperaturcoefficient der electromotorischen Kraft wurde mit Elementen bestimmt, welche aus Kahlbaum'schen nicht weiter gereinigten Chemikalien Mitte April 1894 zusammengesetzt waren. (Nr. 311 bis 316.) Das Cadmiumsulfat zeigte mit Congoroth keine Säurereaction, das Mercurosulfat war frei von Säure und basischem Salz; die chemische Untersuchung der verschiedenen Materialien ergab nur spurenweise Verunreinigung, Nr. 311 bis 315 waren vom Typus II, Nr. 316 vom Typus III.

Die folgenden Messungsreihen zeigen die relative Uebereinstimmung der electromotorischen Kraft dieser sechs Elemente auf hunderttausendtel Volt.

	1894 April 14	April 20
Nr. 312 — Nr. 311	$+ 1 \times 10^{-5}$	0×10^{-5} Volt
„ 313 — „ 311	0×10^{-5}	0×10^{-5}
„ 314 — „ 311	$+ 1 \times 10^{-5}$	$+ 1 \times 10^{-5}$
„ 315 — „ 311	$+ 1 \times 10^{-5}$	$+ 1 \times 10^{-5}$
„ 316 — „ 311	0×10^{-5}	0×10^{-5}

Der Temperaturcoefficient wurde auf folgende Weise bestimmt. Man senkte die Elemente in hohe, mit Petroleum gefüllte Messinggefäße und brachte das Bad entweder mit Eis auf 0° oder durch grössere Wasserbäder auf beliebige, sehr constante Temperaturen.

Die Gefäße der gut untersuchten, in Zehntelgrade getheilten Thermometer befanden sich im Petroleum nahe an den Elementen.

Aus den unten mitgetheilten Beobachtungen (Differenzen je zweier, auf verschiedener Temperatur befindlicher Elemente in Volt) wurde zunächst durch Annäherung und dann durch Ausgleichung der Fehler für die electromotorische Kraft E in Volt die Formel berechnet ¹⁾:

1) Für das Clark-Element gilt zwischen 10° und 30° die Formel (Kahle l. c.)

$$E' = E'_{15} - 116 \times 10^{-5} (t - 15) - 1 \times 10^{-5} (t - 15)^2.$$

$E_t = E_{20} - 3,8 \times 10^{-5}(t - 20) - 0,065 \times 10^{-5}(t - 20)^2$ ¹⁾,
 worin E_{20} nach p. 578 gleich 1,019 int. Volt zu setzen ist.

Bestimmung des Temperaturcoefficienten zwischen 0° und 26° ²⁾
 Einheit 10^{-5} Volt.

Datum	Element A B	Temperatur von		Differenz		Ab- weichung
		A	B	Beob.	Ber.	
1894 April 23	311 — 312	14,9 ⁰	17,6 ⁰	+ 8	+ 9	+ 1
	314 — 312	14,9	17,6	+ 8	+ 9	+ 1
1894 April 24	313 — 312	17,8	17,8	- 1	0	+ 1
	314 — 311	14,9	14,9	+ 1,5	0	- 1,5
1894 April 25	313 — 314	9,0	9,0	0	0	0
	312 — 314	17,9	9,0	- 26,5	- 26,5	0
	315 — 314	17,9	9,1	- 25,5	- 26	+ 0,5
	315 — 313	17,9	9,1	- 25,5	- 26	+ 0,5
	312 — 313	17,9	9,1	- 25,5	- 26	+ 0,5
	315 — 312	17,9	17,9	+ 2	0	- 2
	311 — 315	0	17,9	+ 42,5	+ 43	+ 0,5
	311 — 312	0	17,9	+ 46,5	+ 43	- 3,5
	311 — 313	0	9,6	+ 16	+ 18	+ 2
	311 — 314	0	9,6	+ 17	+ 18	+ 1
			11 ^h V			
1894 April 26	311 — 313	+ 1,7	+ 1,7	0	0	0
	316 — 314	12,8		0	0	0
	311 — 314	1,7	12,8	+ 24	+ 24,5	+ 0,5
	313 — 316	1,7	12,8	+ 22	+ 24,5	+ 2,5
	313 — 315	1,7	17,4	+ 38	+ 39	+ 1
	311 — 312	1,7	17,4	+ 40	+ 39	- 1
	315 — 312	17,4	17,4	0	0	0
	315 — 314	17,4	12,6	+ 15,5	+ 13	+ 2,5
	315 — 316	17,4	12,6	+ 15,5	+ 13	+ 2,5
			3 ^b N			
	312 — 315	17,8	17,8	0	0	0
	314 — 312	25,9	17,8	+ 33,5	+ 34	- 0,5
	313 — 312	25,9	17,8	+ 34	+ 34	0
	313 — 314	25,9	25,9	0	0	0
			6 ^h N			
	312 — 313	18,0	25,3	+ 32,5	+ 29,5	- 3
	312 — 314	18,0	25,3	+ 30,5	+ 29,5	- 1
	315 — 314	18,0	25,3	+ 32,5	+ 29,5	- 3
1894 April 27	313 — 314	20,0	20,0	- 1	0	+ 1
	312 — 315	17,6	17,6	- 1,5	0	+ 1,5
	312 — 314	17,6	20,0	+ 8,5	+ 9	+ 0,5
	312 — 311	17,6	+ 1,5	- 39	- 40	+ 1
	313 — 311	20,0	+ 1,5	- 48,5	- 49,5	+ 1

1) Durch den obigen Ausdruck ist die Formel in Kohlrausch's Leitfaden, 8. Aufl. p. 285, zu ersetzen.

2) Die nicht mitgetheilten Beobachtungen stellen nur eine Bestätigung der hier angeführten dar.

Diese Formel gilt nach ihrer Ableitung zwischen 0° und 26° , doch haben spätere Beobachtungen gezeigt, dass einige Elemente sich zwischen 0° und etwa 5° in der Weise unregelmässig verhalten, dass ihre electromotorische Kraft bedeutend (etwa $\frac{1}{1000}$ V.) grösser ist, als diejenige der anderen Elemente. Den Grund für diese auffällige Erscheinung zu finden, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zeigen aber auch diese Elemente wieder die normale electromotorische Kraft. Der Bereich der obigen Formel ist daher vorläufig auf die Temperaturen zwischen 25° bis oberhalb 5° zu beschränken.

Die nach dieser Formel für je zwei Elemente verschiedener Temperatur berechneten Spannungsunterschiede sind unter „Berechnete Differenz“ zusammengestellt. Die Abweichung gegen die beobachteten Werthe beträgt im Maximum 3×10^{-5} Volt (vgl. Tabelle auf p. 582).

Bemerkenswerth ist, dass die Cadmium-Elemente auch nach starken Temperaturänderungen bald zu ihrem normalen Werth zurückkommen. So konnte am 26. April das Element Nr. 313 innerhalb eines kurzen Zeitraumes zu Messungen bei 0° und bei 26° verwandt werden, ohne dass Unterschiede der electromotorischen Kraft gegen den normalen Werth zu bemerken waren. Ferner hatten bei einer Vergleichung von sechs Elementen zwei die Temperatur 0° , zwei andere $17,5^{\circ}$ und die zwei übrigen 15° . Alsdann wurden alle Elemente in ein gemeinsames Petroleumbad von ca. 17° gebracht und zeigten nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bereits eine Uebereinstimmung bis auf $\frac{1}{1000}$ Proc.

Dass sich die electromotorische Kraft der Elemente durch das wiederholte Erwärmen und Abkühlen nicht wesentlich geändert hat, geht aus den folgenden Vergleichen vor und nach der Bestimmung des Temperaturcoefficienten mit den Elementen Nr. 311 bis 316 hervor:

1894 April 23	1894 April 28
Nr. 313 — Nr. 312 = -1×10^{-5}	Nr. 311 — Nr. 315 = $+0,5 \times 10^{-5}$
„ 314 — „ 311 = $+2 \times 10^{-5}$	„ 313 — „ 315 = $-1,5 \times 10^{-5}$
„ 315 — „ 312 = $+1 \times 10^{-5}$	„ 314 — „ 315 = 0×10^{-5}
„ 316 — „ 312 = $-0,5 \times 10^{-5}$	„ 316 — „ 315 = 0×10^{-5}

Eine Vergleichung des Einflusses der Temperatur auf das Clark- und das Cadmium-Element zeigt die folgende Tabelle. Spalte 1 enthält die relativen Correctionen einer bei t^0 gemachten Beobachtung auf 20^0 , Spalte 2 gibt den Temperaturcoefficienten bei t^0 .

Einfluss der Temperatur auf die electromotorische Kraft des Clark- und Cadmium-Elementes.

t	$\frac{E_t - E_{20}}{E_{20}}$		Temperaturcoefficient bei t^0 ($\frac{1}{1000}$ Proc.)	
	Clark	Cadmium	Clark	Cadmium
0^0	+ 0,01485	+ 0,00050	(- 70,9)	- 1,3
10	+ 0,00812	+ 0,00032	- 77,9	- 2,5
20	0	0	- 84,9	- 3,7
30	- 0,00953	- 0,00044	- 91,9	- 5,0

Der Temperaturcoefficient des Clark-Elements ist also bei Zimmertemperatur ungefähr 20 mal grösser, als der des Cadmiumelements.

Da demnach Schwankungen von mehreren Graden beim Cadmium-Element erst die hundertstel Procent beeinflussen, braucht man die Temperatur für gewöhnlich überhaupt nicht und auch bei Präcisionsmessungen nur angenähert zu berücksichtigen; denn bei Messungen mit Normalelementen sind $\frac{1}{100}$ Proc. als Genauigkeitsgrenze anzusehen. Petroleumbäder und Thermostaten sind überflüssig, da die Elemente so rasch ihren richtigen Werth annehmen.

3. Reproducirbarkeit der Elemente und Einfluss von Verunreinigungen.

Um die Reproducirbarkeit der Cadmium-Elemente näher zu untersuchen, musste man Elemente miteinander vergleichen, die zu verschiedenen Zeiten aus Chemikalien derselben Sendung oder wenigstens derselben Fabrik hergestellt waren und andererseits Materialien aus verschiedenen Fabriken verwenden.

Zunächst seien die Vergleichungen von Elementen mitgetheilt, die aus Kahlbaum'schen, nicht weiter gereinigten Chemikalien von Mitte April bis Anfang Juli 1894 zusammengesetzt wurden. Es waren dies ausser den sechs schon erwähnten Elementen Nr. 311 bis Nr. 316 die folgenden:

Nr.	Datum der Zusammensetzung			Bemerkungen			
324	1894	April	29	Hg ₂ SO ₄ von Merck			
328	1894	Mai	1	Alle Chemikalien von Kahlbaum			
333	1894	"	12	"	"	"	"
340	1894	"	22	"	"	"	"
341	1894	"	22	"	"	"	"
345	1894	Juni	8	"	"	"	"
343	1894	"	14	"	"	"	"
342	1894	"	23	"	"	"	"
354	1894	"	26	"	"	"	"

Die electrische Vergleichung der meistens in Luft stehenden Elemente ergab bei wiederholter Vergleichung derselben:

Einheit 10 ⁻⁵ Volt.						
	1894 Mai 1	Mai 7	Juni 1	Juli 4	Juli 11	
Nr. 324—Nr. 311 =	— 3	+ 3	— 5	— 1	— 5	
„ 328— „ 311 =	+ 1	—	—	+ 5	0	
	1894 Mai 15					
„ 333— „ 313 =	— 5	—	0	— 5	—	
	1894 Mai 22 Mai 31					
„ 340— „ 313 =	— 2	— 3	—	—	—	
„ 341— „ 313 =	— 1	— 3	—	—	—	
	1894 Juni 15 Juli 6					
„ 343— „ 313 =	0	—	—	—	—	
„ 345— „ 313 =	0	— 9	—	—	—	
„ 342— „ 313 =	—	— 2	—	—	— 6	
	1894 Juni 27 Juli 6					
„ 354— „ 313 =	— 5	— 9	—	—	—	

Ferner waren noch von den Firmen E. Merck in Darmstadt, Dr. Th. Schuchardt in Görlitz und Gehe & Co. in Dresden Chemikalien bezogen worden. Eine vollkommene Uebereinstimmung der aus ihnen hergestellten Elemente bis auf ein Zehntausendstel war allerdings nicht in allen Fällen ohne besondere Massnahmen zu erreichen. Immerhin betrugen die stärksten Abweichungen bei Anwendung ungereinigter Chemikalien nur einige Zehntausendstel Volt.

Unter Beachtung der folgenden Vorschriften, welche denjenigen für das Clark-Element im Allgemeinen analog sind¹⁾, kann man dagegen, wie bei diesen Elementen, eine Uebereinstimmung von einem Zehntausendstel erreichen.

1) K. Kahle l. c.

Die Untersuchungen betrafen das Cadmiumamalgam, das Cadmiumsulfat und das Mercuro-sulfat.

Dass das Quecksilber immer in genügender Reinheit zu erhalten ist, wurde schon beim Clark-Element nachgewiesen.

Cadmiumamalgam.

Das käufliche Cadmium ist, wie eine chemische Untersuchung in der Reichsanstalt gezeigt hat, nur durch Spuren anderer Metalle verunreinigt. Um ganz sicher zu gehen, benutzte man aber für das Amalgam, ausser dem von den vier obengenannten Firmen bezogenen Cadmium noch solches, das man electrolytisch aus Cadmiumsulfat-Lösung dargestellt hatte.

Mit diesen Amalgamen wurden die folgenden Elemente (alle vom Typus III) hergestellt; dieselben gaben gegen Nr. 311 die in der letzten Spalte aufgeführten Differenzen, welche unter einem Zehntausendstel Volt bleiben.

Nr.	Datum der Zusammensetzung 1894	Amalgam 1 : 6 aus	die übrigen Stoffe von	Differenz in 10^{-5} Volt
330	Juni 5	Electrolyt. Cd	Kahlbaum	1894 Juni 25 0
331	Mai 4	„ „	Merck	1894 „ 25 0
351	Juni 26	Cd von Merck	Kahlbaum	1894 „ 27 + 6
352	„ 26	Electrolyt. Cd	„	1894 „ 27 - 3
353	„ 26	Cd von Gehe & Co.	„	1894 „ 27 - 3
334	„ 26	„ „ Kahlbaum	„	1894 „ 27 - 5
355	„ 26	„ „ Schuchardt	„	1894 „ 27 - 3

Am meisten würde wohl eine Verunreinigung des Cadmium durch Zink zu befürchten sein, wodurch die electromotorische Kraft des Elementes zu gross ausfallen müsste. Ein absichtlicher Zusatz von 2 Proc. Zink zu einem Cadmiumamalgam (Nr. 367 Typus III vom 11. Juli 1894) ergab die Differenz

$$\text{Nr. 367} - 313 = + 39 \times 10^{-5} \text{ Volt.}$$

Doch zeigen die oben angeführten Vergleichen, dass das Cadmium des Handels nur sehr geringe Spuren Zink enthält.

Auch die ausreichende Genauigkeit für die Zusammensetzung des Amalgams ist leicht zu erreichen. Ein Amalgam, das etwa 1 Proc. mehr Cadmium enthielt, als das gewöhnlich verwandte Amalgam, ergab ein Mehr der electromotorischen Kraft von etwa 0,001 Volt.

Cadmiumsulfat.

Eine wirklich gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat ($3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$) kann nur durch längeres Stehenlassen der Lösung und Schütteln mit pulverisirtem Salz erreicht werden, da in der Wärme nur wenig mehr gelöst wird.¹⁾ Durch Nichtbeachten dieses Umstandes erhielten wir Anfangs öfter bei scheinbar ganz gleicher Zusammensetzung stark differirende Elemente, denn die electromotorische Kraft ist bei verdünnten Cadmiumsulfatlösungen grösser, als bei concentrirten; doch konnte dann stets durch Zufügen von pulverisirtem Cadmiumsulfat der richtige Werth der electromotorischen Kraft erhalten werden.

Das Cadmiumsulfat ist im Handel in grosser Reinheit zu beziehen und enthält nur Spuren anderer Salze. Dagegen ist es nicht immer ganz neutral. Die Untersuchungen erstreckten sich erstens auf die Herstellung einer neutralen Lösung, da saure oder basische Lösungen die electromotorische Kraft stark veränderten (vgl. aber die Bemerkung p. 588), sowie zweitens auf den Einfluss von Verunreinigungen.

Die von Gehe & Co. und von Schuchardt bezogenen Sulfate reagirten mit Congoroth etwas sauer; um sie zu neutralisiren, digerirte man sie in der Wärme mit Cadmiumhydroxyd (durch Fällen von CdSO_4 mit Natronlauge und längeres Auswaschen erhalten), filtrirte und dampfte im trockenen Luftstrome ein, bis sich eine grössere Menge von Krystallen abschied.

Diese Massnahmen waren jedoch noch nicht hinreichend; zwei mit diesen Salzen zusammengesetzte Elemente (Nr. 343 und 344 vom Typus III) zeigten nämlich um 3—4 Zehntausendstel zu hohe Werthe. Auch bildete sich auf der Oberfläche der Paste nach kurzer Zeit eine graue Schicht; die Lösung war also offenbar basisch geworden. Daher behandelte man die mit Cadmiumhydroxyd digerirten Lösungen noch in der Wärme mit Mercurosulfat, welches dadurch, offenbar unter Ausfällung von Quecksilberoxydul, grau gefärbt wurde. Die

1) Viel über 60° zu erwärmen ist wegen der Bildung eines anderen Hydrates ($3\text{CdSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) nicht rathsam.

abfiltrirte Lösung übte dann keine sichtbare Wirkung mehr auf die Paste aus.¹⁾

Die hiernach angefertigten Elemente (Typus III) zeigten bei der Vergleichung mit Nr. 313 eine fast vollkommene Uebereinstimmung:

Datum der Zusammensetzung	Nr.	CdSO ₄ von:	
1894 Juni 21	348	Schuchardt	Die übrigen Chemikalien alle von Kahlbaum
1894 „ 22	349	Gehe & Co.	
1894 Juli 11	364	Schuchardt u. Gehe gemischt	
1894 „ 11	365	Kahlbaum	

Die Vergleichung dieser Elemente mit Nr. 313 ergab folgende Differenzen in 10^{-5} Volt:

	1894 Juni 23	Juni 25	Juli 6	Juli 12
Nr. 348 — Nr. 313	—	— 7	— 3	—
„ 349 — „ 313	0	0	+ 2	—
„ 364 — „ 313	—	—	—	+ 5
„ 365 — „ 313	—	—	—	+ 7

Ferner wurden Verunreinigungen des Cadmiumsulfats mit ZnSO₄, FeSO₄, MgSO₄ und freier Säure den fertigen guten Elementen vom Typus III in Form concentrirter Lösungen zugefügt und durch Umrühren gleichmässig vertheilt. Die electromotorische Kraft der Elemente änderte sich dadurch nur um wenige Zehntausendstel Volt, selbst für grössere Mengen fremder Salze. Daher sind die Spuren von Verunreinigung, welche das Cadmiumsulfat des Handels enthält, unbedenklich. Das mit Schwefelsäure versetzte Element wich anfänglich stärker von der normalen Grösse ab, näherte sich derselben aber im Verlauf einer längeren Zeit bis auf ein Zehntausendstel.

Mercurosulfat.

Die für das Clark-Element hinsichtlich des Mercurosulfats gegebenen Vorschriften können auf das Cadmium-Element übertragen werden. Wenn das Mercurosulfat (Hg₂SO₄) frei ist von fremden Metallverbindungen, so kann es noch durch freie Säure,

1) Analoge Vorschriften hat man in England zur Behandlung des Zinksulfats aufgestellt.

oder durch Mercurisulfat (HgSO_4) oder durch basische Verbindungen der beiden Salze verunreinigt sein. Nach den oben erwähnten Vorschriften soll eine schwache Gelbfärbung des Mercurosulfats ein Kriterium dafür sein, dass dasselbe keine freie Säure mehr enthält. Falls das Salz rein weiss aussieht, soll man es so lange mit destillirtem Wasser auswaschen, bis eine schwache Gelbfärbung eintritt. Diese Gelbfärbung scheint indessen¹⁾ auf Bildung des basischen Salzes der Oxydverbindung (Hg_3SO_4 Turpethum minerale) zurückzuführen zu sein. Die Gelbfärbung durch Auswaschen tritt daher nur ein, wenn kleine Mengen des Oxydsalzes vorhanden sind, und es kann vorkommen, dass das Oxydsalz trotz wiederholten Auswaschens mit destillirtem Wasser rein weiss bleibt. Freie Säure, welche dann etwa noch nicht entfernt ist und die sich durch die Blaufärbung von eingetauchtem Congoroth-Papier erkennen lässt, wird aber ebenso, wie die Oxydsalze, durch die Art der Darstellung der Paste, in welcher metallisches Quecksilber äusserst fein zertheilt wird, beseitigt.

Um an Stelle des Mercurosulfats eine chemisch besser definirte Substanz zu haben, wurde versucht, Elemente mit Calomel zusammenzusetzen, das im Handel als Arzneimittel sehr rein zu beziehen ist. Diese Elemente haben dann also die Form

Leider ist jedoch der Temperaturcoefficient dieser Elemente bedeutend grösser, als bei den Sulfatsalzen (Grössenordnung 0,0001 Volt/Grad), sodass man von einer näheren Untersuchung dieser Elemente vorläufig Abstand genommen hat (ihre electromotorische Kraft beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ Volt).

4. Constanz und Versendbarkeit.

Das Beobachtungsmaterial über die Constanz der Elemente erstreckt sich über zwei Jahre.

1) Nach Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Reichsanstalt.

2) Bei den analogen mit Zink zusammengesetzten Elementen (Calomel-element) haben sich die Chlorverbindungen nach Angabe von Hrn. Kahle nicht bewährt, da das Zinkchlorid ein chemisch schlecht definirter Körper ist.

In der folgenden Tabelle sind die Hauptvergleichungen zusammengestellt. (Siehe auch die früher angeführten Vergleichen.)

Vergleichungen der Cadmium-Elemente.
Abweichung vom Mittel in 10^{-5} Volt.

Nr.	Typ.	1894 Juli	1894 Oct.	1895 Jan.	1896 März	Nr.	Typ.	1894 Juli	1894 Oct.	1895 Jan.	1896 März
311	II	0	- 0 ₅	+ 1	—	341	III	—	—	—	0
312	II	—	—	—	- 2 ₅	345	III	- 7 ₅	- 7	- 8	- 7
313	II	+ 2	- 3 ₅	- 0 ₅	0	352	III	- 3	+ 5 ₅	+ 2 ₅	- 2 ₅
314	II	+ 3	- 1 ₅	- 3	- 5	353	III	- 3 ₅	+ 0 ₅	- 3 ₅	+ 1
315	II	+ 4 ₅	- 0 ₅	- 3 ₅	- 3 ₅	354	III	- 7 ₅	- 3 ₅	- 4 ₅	- 10
316	III	+ 2 ₅	- 4	+ 2 ₅	- 1	355	III	+ 6	+ 5 ₅	+ 7	+ 1
317	III	+ 2	- 0 ₅	- 5	- 1	359	II	- 14	+ 13 ₅	+ 0 ₅	+ 1
319	II	+ 8	+ 1 ₅	- 0 ₅	- 1	360	III	- 18	- 2	+ 2	- 2 ₅
321	I	+ 0 ₅	+ 1 ₅	- 2 ₅	- 3 ₅	361	II	+ 12	+ 2 ₅	+ 8	- 3 ₅
323	I	+ 1	- 10 ₅	- 7 ₅	- 2 ₅	363	III	- 13	- 2	- 1	+ 3
324	III	- 0 ₅	- 5 ₅	- 5	- 6	364	III	+ 8 ₅	- 4	- 9 ₅	- 7
328	III	+ 4 ₅	+ 3 ₅	+ 0 ₅	- 0 ₅	365	III	+ 10 ₅	- 5	- 5 ₅	- 7
330	III	+ 1 ₅	- 3	+ 2 ₅	+ 1	366	II	—	- 7 ₅	- 2 ₅	0
(330)	III	—	+ 2 ₅	- 1 ₅	+ 1 ₅	368	I	—	+ 6	+ 13	—
331	III	+ 2 ₅	+ 11	- 6 ₅	+ 7	369	I	—	+ 9	+ 18	+ 14
333	III	- 5 ₅	- 3 ₅	- 5	- 1	370	I	—	+ 8 ₅	+ 7	+ 3 ₅
340	III	—	- 9 ₅	- 9	- 3 ₅	371	I	—	+ 10 ₅	+ 10 ₅	0

Im April 1896 wurde ausserdem eine Reihe neuer Elemente zusammengesetzt:

Nr. 372—377 vom Typus I
Nr. 378 vom Typus III.

Dieselben ergaben gegen Nr. 313 die folgenden Differenzen in 10^{-5} Volt:

Nr. 372	373	374	375	376	377	378
+ 11	+ 13	+ 10	+ 12	+ 1	- 5	- 5

Die Cadmium-Elemente stehen somit den Clark-Elementen auch in Bezug auf Konstanz der electromotorischen Kraft nicht nach.

Um auch die Versendbarkeit der Cadmium-Elemente zu erproben, wurden zwei derselben vom Typus I (Nr. 321 und Nr. 323) mit der Post auf eine Entfernung von 600 km versandt. Dabei hatte man die Elemente so verpackt, dass sicher stets eines derselben umgestürzt war. Die Messungen vor und nach der Versendung zeigen, dass sich die Elemente durch die Reise nicht geändert haben:

	1894 Juli 6	Juli 10
	Nr. 321—313	Nr. 323—313
Vor der Versendung	-3×10^{-5} Volt	$+1 \times 10^{-5}$ Volt
Nach „ „	0	- 4

Bei den Clark-Elementen bildet sich öfter über dem Zinkamalgam eine Gasschicht, welche die zusammenhaltende Schicht von Zinksulfatkrystallen hochhebt und dadurch den Widerstand der Elemente bedeutend erhöht, mitunter auch den Strom völlig unterbricht. Im Zusammenhang damit steht eine Veränderung der electromotorischen Kraft. Bei den Cadmium-Elementen ist diese Erscheinung selbst dann nicht aufgetreten, wenn das Cadmiumsulfat absichtlich mit freier Säure versetzt war.

Bei den ganz mit Paste gefüllten Elementen hat man darauf zu achten, dass kein Mercurosulfat durch die Schicht der Sulfatkrystalle zu dem Amalgam tritt, weil sonst die electromotorische Kraft des Elementes in unregelmässiger Weise geändert wird. Daher empfiehlt es sich, die Paste recht zäh zu nehmen, obwohl dadurch der Widerstand erhöht wird.

Charlottenburg, Juli 1896.