

## 10. *Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Normalelementen; von K. Kahle.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die im Folgenden mitgetheilten Vorschriften zur Herstellung von Clark'schen Elementen sind auf Grund der vorstehenden Arbeit zusammengestellt und sollen dazu dienen, sowohl Forscher, die zu ihren Untersuchungen ein Normal für die Spannung gebrauchen, als Werkstätten, die häufig solche Elemente für die Zwecke der Technik zu liefern haben, für die Zusammensetzung zuverlässiger Elemente in den Stand zu setzen. Die hier empfohlene Form ist auf die von Lord Rayleigh<sup>1)</sup> angegebene **H**-Form zurückzuführen, zeichnet sich jedoch durch bessere Verschlussfähigkeit vor ihr aus und kann, wenn das Gefäß des Elementes ganz mit der Paste gefüllt ist, ohne Gefahr versendet werden. Die Angaben über die Behandlung der im Elemente zu verwendenden Chemikalien haben allgemeine Gültigkeit und weichen nicht wesentlich von dem im dritten vom *Board of Trade* gegebenen *Memorandum on the Preparation of the Clark Standard Cell* ab.

### Definition und Eigenschaften des Elementes.

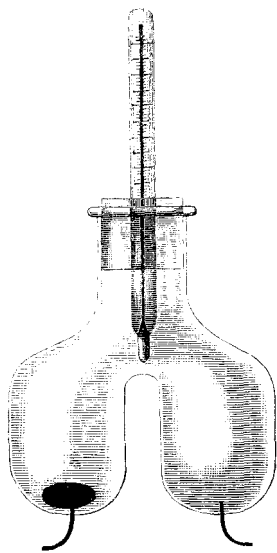
Das Element enthält als positive Electrode Quecksilber, als negative Electrode amalgamirtes Zink und als Electrolyten concentrirte Lösung von Zinksulfat und Quecksilberoxydulsulfat. Seine electromotorische Kraft beträgt 1,438 Volt bei 15°<sup>2)</sup> und nimmt zwischen 10 und 25° bei Zunahme der Temperatur um 1° im Mittel um 0,0012 Volt ab.

1) Lord Rayleigh, Phil. Trans., 175. p. 141.

2) Vgl. den Schluss der vorigen Abhandlung und die dort befindliche Anmerkung.

## Herstellung des Elementes.

Das Gefäß des Elementes, das die nebenstehende Figur darstellt, besteht aus zwei verticalen, unten verschlossenen Schenkeln, die oben zu einem gemeinsamen, durch einen eingeschlifenen Glasstöpsel verschliessbaren Halse vereinigt sind. Der Durchmesser der beiden Schenkel soll wenigstens 2 cm und ihre Länge wenigstens 3 cm betragen. Der Hals des Gefäßes soll einen Durchmesser von wenigstens 1,5 cm und eine Länge von wenigstens 2 cm haben. In den Böden der beiden Schenkel sind Platindrähte von etwa 0,4 mm eingeschmolzen.



Dies Gefäß wird in verschiedener Weise gefüllt, je nachdem das Element am Orte der Herstellung benutzt werden oder zur Versendung gelangen soll.

Im ersten Falle wird in den einen der beiden Schenkel reines Quecksilber und in den anderen ein heissflüssiges, nach dem Erkalten erstarrendes Amalgam geschüttet, das etwa 90 Theile Quecksilber und 10 Theile Zink enthält. Die Platindrähte in den Böden der beiden Röhren müssen vom Quecksilber, bez. vom Amalgam völlig überdeckt sein.

Auf das Quecksilber wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer Paste gebracht, welche durch Zusammenreiben von Quecksilberoxydulsulfat und Quecksilber mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung gebildeten Brei gewonnen ist. Sowohl diese Paste als auch das Zinkamalgam werden darauf mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt, und sodann das ganze Gefäß soweit mit concentrirter Zinksulfatlösung gefüllt, dass beim Einsetzen des Glasstöpsels dieser jene eben berührt. Man Sorge jedoch dafür, dass das Gefäß eine kleine Luftblase enthält, die dasselbe bei starker Temperaturerhöhung vor dem Zerspringen schützt.

Beim endgültigen Verschlusse des Gefässes wird vor dem Einfügen des Glasstöpsels derselbe an seinem oberen Rande mit einer alkoholischen Schellacklösung bestrichen und dann fest eingedreht.

Soll das Element zur Versendung gelangen, so tritt an Stelle des Quecksilbers ein electrolytisch amalgamirtes, kreisförmiges Platinblech von etwa 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke, das mit dem durch den Boden des einen Schenkels eingeführten Platindrahte fest vernietet ist. Das Zinkamalgam bildet, wie oben, die negative Electrode und wird mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Zinksulfatkrystallen überdeckt. Der übrige Inhalt des Gefässes wird mit der Quecksilberoxydulsulfat-Paste soweit gefüllt, dass beim Verschlusse des Elementes durch Einsetzen des Glasstöpsels dieser die Paste eben berührt. Der endgültige Verschluss des Gefässes wird in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Zubereitung der im Elemente zu verwendenden Materialien.

*Quecksilber.* Alles Quecksilber, das im Elemente Verwendung findet, soll von gröberen Verunreinigungen nach bekannten Verfahren gereinigt und im Vacuum destillirt sein.

*Zink.* Das im Handel als „chemisch rein“ bezeichnete Zink kann ohne Weiteres benutzt werden. Zur Herstellung des Amalgams füge man zu 9 Gewichtstheilen Quecksilber 1 Gewichtstheil Zink hinzu und erwärme beides in einer Porzellanschale solange unter mässigem Umrühren auf wenigstens 100°, bis sich das Zink völlig im Quecksilber gelöst hat.

*Zinksulfat.* Das käufliche Zinksulfat prüfe man vor der Benutzung vermittle Congoroth<sup>1)</sup> auf Säure und vermittle Rhodankalium auf Eisen. Ist es genügend rein, so kann man es gleich auf dem unten beschriebenen Wege umkrystallisiren. Enthält es merkliche Spuren freier Säure, so werden gleiche Gewichtstheile Zinksulfat und destillirtes Wasser solange mit Zinkfeilspähnen in einem passend geformten Porzellangefäss

---

1) In der ersten Veröffentlichung dieser Vorschriften in der Zeitschr. f. Instr. 13. p. 191 ist hier durch ein Versehen, auf das mich Hr. Prof. Mylius freundlichst aufmerksam machte, Lakmustinctur als Reagenz empfohlen worden. Congoroth färbt sich in Gegenwart von Säure blau.

gekocht, bis am Zink eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist und die Lösung nach dem Erkalten einen weissen, oder bei Gegenwart von Eisenoxydhydrat bräunlich gefärbten Niederschlag von Zinkoxydhydrat zeigt. War die Lösung eisenfrei, so kann sie, nachdem sie zwei Tage ruhig gestanden hat, abfiltrirt werden. Im anderen Falle wird sie nochmals auf 60 bis 80° erwärmt und dabei durch einen Strom von höchstens 0,2 Amp. Stärke, der vermittels zweier in die Flüssigkeit gehängter Platinbleche von etwa 50 qcm Fläche eingeführt wird, 6 Stunden lang electrolysirt. Nachdem die Lösung sodann über Nacht erkaltet ist, wird zunächst wieder mit Hilfe von Congoroth festgestellt, dass sich während der Electrolyse keine freie Säure gebildet hat. Ist dies der Fall, so muss das Kochen mit den Zinkspähnen wiederholt und sodann die Lösung nochmals mit schwächerem Strome electrolysirt werden. Während der ganzen bisher beschriebenen Behandlung ist dafür zu sorgen, dass die Concentration der Lösung annähernd dieselbe bleibt. Man thut daher gut, das Gefäss, das die Lösung enthält, mit einer Glastafel zu überdecken, so dass nur wenig Wasserdampf entweichen kann. Zeigt sich die Lösung genügend säure- und eisenfrei, so wird sie abfiltrirt.<sup>1)</sup> Zu jedem Liter des Filtrates werden nun etwa 50 g säurefreies Quecksilberoxydulsulfat zugefügt und mit ihm tüchtig verrührt. Das zugefügte Quecksilbersalz wird sich nach längerem Stehen meistens gelb färben. Bewirkt, nachdem die Lösung einen Tag gestanden hat, eine Probe derselben beim Schütteln mit neu zugefügtem Quecksilberoxydulsulfat, selbst nach mehreren Stunden, keine merkliche Gelbfärbung mehr, so kann die Lösung abfiltrirt und dann in einer flachen Porzellanschale über einem Wasserbade eingedampft werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Krystalle nicht bei zu hoher Temperatur bilden, da sie sonst leicht einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Man lässt daher, nachdem die Flamme unter dem Wasserbade ausgelöscht ist, die Schale auf diesem stehen und überdeckt sie mit einer Glasscheibe. Sollten sich nach dem Erhalten noch keine Krystalle

---

1) Die Reinigung des Zinksulfates durch Electrolyse ist im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt ausgearbeitet worden.

ausgeschieden haben, so ist weiter einzudampfen. War zu lange erwärmt und haben sich die Krystalle unter ungünstigen Verhältnissen gebildet, so ist nach Zusatz von etwas Wasser zu denselben wieder solange zu erwärmen, bis sich alles gelöst hat. Die concentrirte Lösung wird abgegossen und entweder weiter eingedampft oder zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Die letzten Reste der Lösung entfernt man von den Krystallen, indem man die Schale längere Zeit in geneigter Lage stehen lässt. Es ist nicht rathsam, die Krystalle scharf zu trocknen, da sie sonst Krystallwasser verlieren. Aus dem gleichen Grunde müssen sie in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt werden.

*Quecksilberoxydulsulfat.* Das zu verwendende Quecksilberoxydulsulfat darf nicht durch ein basisches Salz gelblich gefärbt sein. Ist dies der Fall, so verrühre man ein Gewichtstheil des Salzes mit zwei Gewichtstheilen destillirten Wassers und füge unter stetem Umrühren soviel von einer Lösung, die ein Theil Schwefelsäure auf 1000 Theile Wasser enthält, hinzu, dass die Gelbfärbung eben verschwindet. Die Flüssigkeit giesse man sodann ab und spüle den Brei einige Male mit destillirtem Wasser durch, jedoch ohne dadurch wieder eine Gelbfärbung hervorzurufen. Ist das trockene Quecksilberoxydulsulfat von vornherein weiss und zeigt es beim Schütteln mit destillirtem Wasser erst nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung, so ist es ohne Weiteres zu gebrauchen. Zeigt sich diese Färbung beim Schütteln mit Wasser überhaupt nicht, so ist das Salz mehrmals mit destillirtem Wasser auszuwaschen, bis sich die ersten Spuren einer Gelbfärbung zeigen. Hat man das Salz zu seiner Reinigung befeuchten müssen, so suche man durch mechanische Mittel das Wasser möglichst zu vertreiben, trockene es jedoch nicht durch Erwärmung, da sonst leicht wieder die Gelbfärbung eintritt. Um nicht das feuchte Salz aufbewahren zu müssen, unterziehe man nur soviel Salz dem oben beschriebenen Verfahren, wie für den jedesmaligen Zweck gerade nöthig ist.

Zur Bereitung der Paste füge man zu zwei Gewichtstheilen des Sulfates etwa ein Gewichtstheil Quecksilber. War das Sulfat trocken, so verrühre man dasselbe mit einem aus Zinksulfatkrystallen und concentrirter Zinksulfatlösung ge-

bildeten Brei, so dass das Ganze eine steife Masse bildet, die überall von Zinksulfatkrystallen und kleinen Quecksilberkügelchen durchdrungen ist. War das Sulfat dagegen durch Wasser befeuchtet, so füge man nur Zinksulfatkrystalle hinzu, beachte jedoch sorgfältigst, dass sie im Ueberschuss vorhanden sind und nach längerem Stehen nicht mehr gelöst werden. Das Quecksilber muss auch hier die Paste in kleinen Kügelchen völlig durchsetzen. Man thut gut, die Zinksulfatkrystalle vor der Verwendung etwas zu zerkleinern, da sich dann die Paste später besser behandeln lässt.

Nähere Einzelheiten über die Herstellung der Elemente.

Für die Herstellung der Quecksilber als positive Electrode enthaltenden Elemente ist folgendes zu bemerken. Um die Einfüllung des heissen Zinkamalgams vorzubereiten, setzt man zunächst das gut gereinigte und sorgfältig getrocknete Glasgefäss in ein heisses Wasserbad. Dann schiebt man eine passende, dünnwandige Glasröhre durch den Hals des Gefässes möglichst auf den Grund desjenigen Schenkels, der zur Aufnahme des Amalgams dienen soll. Die Röhre ist so weit zu wählen, wie es bei den Abmessungen des Gefässes eben möglich ist; sie soll die übrigen Theile des Gefässes vor Verunreinigung durch das Amalgam schützen. Zum Einfüllen des Amalgams dient ein etwa 10 cm langes, an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohr, auf dessen anderes Ende ein etwa 3 cm langer, oben durch einen kurzen Glasstab verschlossener Gummischlauch geschoben ist. Die ausgezogene Spitze wird unter die Oberfläche des in einer Schale erhitzten, flüssigen Amalgams gebracht, und darauf durch Drücken und Wiederloslassen des Gummischlauches ein Theil des Amalgams in das Rohr gesaugt. Die Spitze wird nun schnell durch Abwischen mit Filtrirpapier von den ihr äusserlich anhaftenden, auf der Oberfläche des Amalgams schwimmenden Verunreinigungen befreit, sodann durch die weitere Röhre, welche sich bereits in dem für die Aufnahme des Amalgams bestimmten Schenkel befindet, auf den Grund desselben geführt und hier durch Druck auf den Gummischlauch geleert. Die Spitze der Röhre muss so fein sein, dass das Amalgam nur beim Drücken des Gummischlauches austritt. Diesen Vorgang wiederholt

man so oft, bis der Schenkel die gewünschte Menge Amalgam enthält. Das Gefäss wird sodann aus dem Wasserbade entfernt; nach dem Erkalten muss das Amalgam fest auf dem Grunde des Schenkels haften und eine blanke, metallisch glänzende Oberfläche zeigen.

Zur Einführung des Quecksilbers und der Paste bedient man sich eines passenden Trichters mit langem Rohre. Die Paste ist so einzufüllen, dass sie oben die Wandungen des Gefässes nicht benetzt, und kann, wenn sie sich nicht frei im Trichterrohr bewegt, durch Nachschieben mit einem Glasstabe eingeführt werden.

Man bedeckt zweckmässig die Paste und das Zinkamalgam vor dem Eingiessen der Zinksulfatlösung mit den Krystallen, da dieselben ein Aufsteigen der Paste verhindern, wenn sie durch die Lösung benetzt wird. Man vermeide beim Einfüllen, dass die Zinksulfatkrystalle und die Paste grössere Luftblasen eingeschlossen enthalten; dieselben lassen sich durch Klopfen leicht entfernen.

Soll das Element als positive Electrode ein amalgamirtes Platinblech enthalten, so ist die Amalgamirung desselben in folgender Weise vorzunehmen. Das Gefäss des Elementes wird zunächst mit Königswasser gefüllt und in einem Sandbade soweit erhitzt, dass an den Platintheilen eine lebhafte Gasentwicklung stattfindet. Nachdem das Gefäss hierauf mit Wasser ausgespült ist, wird in den für die Aufnahme des Zinkamalgams dienenden Schenkel Quecksilber geschüttet und das ganze Gefäss mit concentrirter Quecksilberoxydulnitratlösung gefüllt, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Dann verbindet man das Quecksilber mit dem positiven und das zu amalgamirende Platinblech mit dem negativen Pole einer Batterie und schickt durch die Lösung solange einen Strom von etwa 0,5 Amp., bis das Platinblech völlig mit fest auf ihm haftenden Quecksilberkügelchen bedeckt ist. Der ganze Vorgang dauert etwa 5 Minuten. Hierauf wird das Gefäss gründlich mit destillirtem Wasser ausgespült, so dass keine Spur des Nitrates in ihm enthalten bleibt.

Das Zinkamalgam wird unter Anwendung der oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln eingefüllt, während sich der für seine Aufnahme bestimmte Schenkel in heissem Wasser

befindet. Nach dem Erkalten wird es mit Zinksulfatkrystallen überdeckt, denen nach dem Einfüllen soviel concentrirte Zinksulfatlösung zugesetzt wird, dass das Ganze einen Brei bildet. Man lässt das Gefäss ruhig zwei Tage stehen, sodass sich die Krystalle eng aneinander schliessen und eine für die Paste schwer durchlässige Schicht bilden, und füllt schliesslich das ganze Gefäss mit dieser an.

Folgende Gesichtspunkte sind bei der Zusammensetzung der Elemente ganz besonders zu beobachten.

1. Das als positive Electrode dienende Quecksilber muss peinlichst frei von Verunreinigungen durch positivere Metalle gehalten werden. Es ist ganz besonders dafür Sorge zu tragen, dass bei der Zusammensetzung des Elementes nicht Theile des Zinkamalgams mit dem Quecksilber in Berührung treten.

2. Die Anordnung des Elementes ist stets so zu treffen, dass bei allen Temperaturen die gesammte electromotorisch wirksame Oberfläche der Electroden mit Zinksulfatlösung in Berührung steht, die für die betreffende Temperatur concentrirt ist. Es sind daher zu der concentrirten Lösung beim Einfüllen soviel Krystalle hinzuzufügen, dass sie selbst bei der höchsten Temperatur, die das Element annehmen soll, im Ueberschuss vorhanden sind.

3. Das benutzte Zinksulfat darf keine freie Säure enthalten. Einmal wird hierdurch die electromotorische Kraft des Elementes beeinflusst und zum anderen kann durch die hierbei am Zink stattfindende Wasserstoffentwicklung der Stromkreis des Elementes unterbrochen werden. Das sich bildende Gas kann nämlich durch die Zinksulfatkrystalle nicht entweichen; es sammelt sich vielmehr unter ihnen an und schiebt sie schliesslich so in die Höhe, dass die Berührung zwischen Zink und Zinksulfat aufgehoben wird.

---

Um das Element leicht und sicher handhaben zu können, befestigt man es in einer verschlussfähigen Metallkapsel, die zum Einsetzen in ein Petroleumbad bestimmt ist. Ihr Deckel ist mit zwei Klemmen versehen, von denen jede durch einen Platindraht mit je einer der Electroden verbunden ist; ihr Boden ist durchlocht, so dass das Element von dem Petroleum

des Bades umspült ist. Um die Temperatur des Elementes bestimmen zu können, muss in die Kapsel ein Thermometer eingeschlossen sein, dessen Scale von aussen abzulesen ist. Am zweckmässigsten schmilzt man, wie vorstehende Figur zeigt, in den Glasstöpsel, der als Verschluss des Elementes dient, ein Thermometer ein, dessen Quecksilbergefass möglichst tief in das Element hineindringt und dessen Scale durch den Deckel der Kapsel ragt.

Solche Elemente werden von dem Mechaniker Hrn. R. Fuess in Steglitz bei Berlin ausgeführt und auf Wunsch der Besteller in der Reichsanstalt geprüft und beglaubigt.

---