

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **V**, 9.

ÜBER DAS POTENTIAL
ZWISCHEN DER 0.1 n UND 3.5 n
KALOMELELEKTRODE

VON

J. K. GJALDBÆK



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1924

Die bisher veröffentlichten Messungen des Potentials zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode weisen keine hinreichende Übereinstimmung auf.¹ Um über die tatsächliche Grösse und womöglich über die Ursache der früheren Nichtübereinstimmung Klarheit zu gewinnen, wurde in dem chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen eine Untersuchung angestellt, deren Ergebnis hier mitgeteilt werden soll,

Benutzte Präparate: Für die Untersuchungen wurden reines Quecksilber und reines Kaliumchlorid eigener Herstellung benutzt; von Kalomel teils Präparate eigener Herstellung, teils einige käufliche Präparate.

Das Quecksilber wurde erst in Lothar Meyers Apparat gereinigt, indem es etwa 20mal durch eine saure Merkuronitratlösung gegossen wurde; darauf wurde es destilliert und durch Destillation im Vakuum rektifiziert, während man eine geringe Menge Kohlendioxyd durchströmen liess.

Das Kaliumchlorid: Es war von Anfang an die Absicht, Kahlbaums reines Kaliumchlorid zu benutzen, da

¹ NIELS BJERRUM og J. K. GJALDBÆK, Undersøgelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens Reaktion. II. (Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles Aarsskrift 1919, S. 73). — EINAR BILMANN, Om Kinhydroners Brintning (Festskrift udgivet af Københavns Universitet, Novbr. 1920, S. 80). — J. K. GJALDBÆK, Undersøgelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens Reaktion. III. (Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles Aarsskrift 1921, S. 262).

diese Ware sicherlich in den allermeisten Fällen hierzulande zur Herstellung von Kalomelelektroden benutzt wird und es als wahrscheinlich betrachtet wurde, dass die Ursache der Nichtübereinstimmung der Resultate an dem angewandten Kalomel liegen müsse. Die gelieferten Kahlbaumschen Präparate waren aber nicht befriedigend. In einem Falle war das Salz in ein schmutziges Glas getan, das den Eindruck machte, früher Ferrichlorid enthalten zu haben; in einem anderen Falle war das Glas anscheinend rein, das Salz enthielt aber einzelne Klumpen von gelblicher Farbe. Die Präparate wurden daher zurückgesandt, und es wurden 5 kg Kaliumchlorid A. R. (Analytical Reagents) von The British Drug Houses angeschafft. Die Signatur war mit folgender Garantie versehen: Guaranteed to conform to the standards of purity regarded as necessary for analytical work by the special committee appointed by the councils of the Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland and The Society of Public Analysts and other Analytical chemists. Das Präparat sah gut aus; es zeigte sich aber, dass es Ferrisalz und Ultramarin enthielt. Es wurde in folgender Weise gereinigt: eine siedende gesättigte Lösung des Salzes wurde in ein ebenso grosses Volum reine 38 proz. Salzsäure filtriert, nach der Abkühlung wurden die ausgeschiedenen Kristalle abzentrifugiert und 5mal umkristallisiert. Nach der 4. Umkristallisation war im Salz keine freie Salzsäure nachzuweisen. Das 5mal umkristallisierte Salz wurde sodann in kleinen Portionen jede für sich in einem Platintiegel mit Deckel geschmolzen und in geschmolzenem Zustande zum Abkühlen in eine Platinschale gegossen. Zum Schmelzen wurde eine Gasgebläselampe mit Sauerstoff benutzt. Obwohl Platintiegel und Platinschale vor dem Gebrauch sorgfältig gereinigt waren, waren die zuerst hergestellten Portionen

von geschmolzenem Kaliumchlorid nicht farblos, sondern hatten eine ähnliche bräunliche Färbung wie das geschmolzene Natriumchlorid des Handels. Die Präparate wurden aber nach jedem neuen Schmelzen immer reiner, und nach etwa 10maligem Schmelzen waren die Platinapparate rein. Die bei den letzten Schmelzen gewonnenen Präparate waren ganz farblos. Diese letzten farblosen Präparate wurden für die Untersuchungen benutzt, indem die theoretische Menge des Salzes unter Anwendung von geeichten Messkolben in destilliertem Wasser gelöst wurde, das durch 2tägige Lüftung mit kohlendioxydfreier Aussenluft gereinigt worden war. Das spezifische Leitungsvermögen des destillierten Wassers betrug 10^{-6} .

Das Kalomel: Präp. Nr. 1 wurde nach der Pharmacopée française¹ hergestellt, indem eine salpetersaure Lösung von Merkuronitrat unter Umrühren in einen Überschuss verdünnter Salzsäure gegossen wurde. Dieses Verfahren wurde der Fällung mit Alkalichlorid vorgezogen, da nach A. CHRISTENSEN² das Kalomel durch basisches Merkuronitrat verunreinigt werden kann, wenn man Alkalichlorid benutzt und dies in Unterschuss vorhanden ist. Das gefällte Kalomel wurde durch Abzentrifugieren und Aufschlänmen in destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mit Silbernitrat ergab, worauf das Präparat im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Präpp. Nr. 2 und Nr. 3, die einem Kalomelpräparat entsprechen, das in der Pharmacopoea Austriaca officinell ist, wurden durch Reduktion mit Schwefeldioxyd aus Merkurichlorid hergestellt. 100 g Merkurichlorid wurden

¹ Vgl. HAGERS Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Bd. II. S. 41.

² A. CHRISTENSEN, Kommentar til Pharmacopoea Danica 1893. S. 236.

in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst, und nach Erwärmung bis auf 50° wurde die Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt; nach 2—3stündigem Stehen bei 50° wurde der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und ausgewaschen, bis das Waschwasser weder mit Ammoniumsulfid noch mit Silbernitrat Reaktion ergab, worauf das Präparat im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet wurde. Dies ist das Präp. Nr. 2. Der Ertrag ist nicht im Journal aufgeschrieben worden, war aber etwa 15 g. Das Filtrat von Präp. Nr. 2 wurde wiederum mit Schwefeldioxyd gesättigt und 3—4 Stunden bei 60° stehen gelassen, wodurch 20 g gefällt wurden. Das Filtrat von diesen 20 g wurde wieder mit Schwefeldioxyd gesättigt und 5—6 Stunden bei 70° stehen gelassen, wodurch 18 g gefällt wurden. Die bei 60° und 70° gefällten Produkte wurden ausgewaschen und in gewöhnlicher Weise getrocknet und bilden nach einer Vermischung das Präp. Nr. 3. Die Präp. Nr. 2 und Nr. 3 haben sowohl makroskopisch als mikroskopisch ein ganz anderes Aussehen als Präp. Nr. 1. Bei der Herstellung entsteht erst ein Niederschlag von kleinen seideglänzenden Kristallen, die sich unter dem Mikroskop als kreuzförmig ergeben. Die Kristalle nehmen stark an Grösse zu, wenn die Mischung ruhig stehen bleibt, und in der Portion, in der die Reduktion bei 70° unternommen wurde, hatten sich ein paar Quadratcentimeter grosse Kristalle gebildet. Diese Kristalle sind ausserordentlich dünn und gehen beim Auswaschen in ganz kleine Stücke. Die Darstellung von Kalomel durch Reduktion von Merkurichlorid ist, wie aus dem vorhergehenden hervorgeht, ein langsam verlaufender Prozess, und es ist wohl anzunehmen, dass der Reduktionsprozess selbst langsam verläuft. Es ist indes vielleicht auch von einem langsam verlaufenden Kristallisations-

prozess die Rede. Auf diese Frage werden wir später zurückkommen.

Präp. Nr. 4 wurde durch Zusammenschütteln von 5 l Chlor, 1250 cm³ destilliertem Wasser und 10 cm³ reinem Quecksilber hergestellt. Die gebildete Paste von Quecksilber und Kalomel wurde ausgewaschen und in gewöhnlicher Weise getrocknet. Durch Absaugen auf Nutschfilter nach vollständigem Auswaschen wurde ein Teil des Quecksilbers, das in Überschuss vorhanden war, entfernt; das Präparat enthielt aber eine bedeutende Menge von freiem Quecksilber in sehr fein verteiltem Zustande.

Präp. Nr. 5 wurde durch Elektrolyse aus 1-normaler Salzsäure mit Quecksilber als Anode hergestellt, also der Herstellung von Merkursulfat für Kadmiumnormalelemente analog. Auswaschen und Trocknen wie bei den vorigen Präparaten. Das Präparat enthielt etwas Quecksilber in fein verteiltem Zustande.

Präp. Nr. 6 war ein käufliches Präparat des in der Pharmacopoea Danica officinellen Kalomels. Es wird durch Sublimation aus einer Mischung von Quecksilber und Merkurichlorid hergestellt und durch Pulverisieren und darauf folgendes Auswaschen von dem Merkurichlorid befreit.

Präp. Nr. 7 war ein käufliches Präparat des sogenannten Dampfkalomels. Es wird durch Zusammenleitung von Kalomeldampf und Wasserdampf in eine Vorlage hergestellt, wobei das Kalomel als feines Pulver gefällt wird, das durch Auswaschen gereinigt wird.

Präp. Nr. 8 war ein käufliches Präparat von gefällttem Kalomel (Chloretum hydrargyricum praecipitatum).

Die Präpp. Nr. 6, 7 und 8 sind allgemein benutzte pharmazeutische Präparate verschiedener Korngrösse (grob,

Tabelle I.
 Potential in Millivolt von $\text{Hg} \mid \text{HgCl No. 1, 3,5 n KCl} \mid 3,5 \text{ n KCl, HgCl (versch. Präpp.)} \mid \text{Hg}$
 bei 18° bei t°

Zeit	Temperatur	Elektrode No. 2 Kalomel No. 2 (reduziert bei 50°)	Elektrode No. 3 Kalomel No. 5 (elektrolytisch)	Elektrode No. 4 Kalomel No. 4 (Hg + Cl)	Elektrode No. 5 Kalomel No. 1 (gefällt mit HCl)	Elektrode No. 6 Kalomel No. 6 (Pharm. Dan.)	Elektrode No. 7 Kalomel No. 7 (Dampfkalomel)	Elektrode No. 8 Kalomel No. 3 (reduziert bei 60° u. 70°)
20/11 1921 Uhr 1 ⁰⁰	18°	0.24	0.04	0.24	0.11	— 0.18	— 0.10	0.06
— 2 ¹⁰	»	0.24	0.04	0.33	0.03	— 0.05	— 0.06	0.10
30/11 —	»	0.14	0.05	0.31	0.03	— 0.03	— 0.08	0.05
Thermostat in Unordnung zw. 20/11 u. 1/12. Temp. einige Stunden bis auf 26°.								
1/12 —	18	0.88	0.09	0.31	0.11	— 0.18	— 0.10	0.06
2/12 —	»	0.78	0.09	0.31	0.03	— 0.05	— 0.06	0.10
3/12 —	»	0.60	0.09	0.32	0.03	— 0.03	— 0.08	0.05
5/12 —	»	0.51	0.10	0.34	0.03	0.01	— 0.07	0.05
6/12 —	»	0.45	0.11	0.35	0.04	0.02	— 0.08	0.06
7/12 —	»	0.43	0.13	0.36	0.04	0.02	— 0.08	0.06

		25° hinübergebracht.								
	—	12 ⁰⁰	25°	3.0	3.2	3.5	3.1	3.1	3.1	2.2
	—	12 ³⁰	»	3.07	3.22	3.45	3.15	3.03	3.04	2.90
	—	3 ⁰⁰	»	3.13	3.23	3.46	3.46	3.16	3.05	2.84
⁸ / ₁₂	—	12 ³⁰	»	3.15	3.24	3.46	3.46	3.16	3.03	3.00
	—	1 ⁰⁰	Die Elektroden 2—8 werden in einen Thermostaten von 18° hinübergebracht.							
	—	1 ⁰⁵	18°	0.8	0.9	0.4	0.1	0.1	0.04	0.45
	—	1 ¹⁰	»	0.70	0.19	0.37	0.07	0.04	— 0.03	0.32
	—	1 ¹⁵	»	0.72	0.18	0.36	0.07	0.03	— 0.04	0.30
	—	2 ⁰⁰	»	1.02	0.15	0.36	0.06	0.05	— 0.08	0.36
	—	3 ⁰⁵	»	0.96	0.15	0.36	0.06	0.09	— 0.08	0.43
¹³ / ₁₂	—		»	0.99	0.19	0.40	0.06	0.19	— 0.06	0.31
¹⁵ / ₁₂	—		»	0.90	0.19	0.40	0.06	0.17	— 0.06	0.22
¹⁹ / ₁₂	—		»	0.85	0.21	0.43	0.09	0.18	— 0.02	0.27
²¹ / ₁₂	—		»	0.91	0.24	0.45	0.11	0.21	— 0.01	0.26
			Thermostat in Unordnung. Temp. bis auf 12° gesunken. Am ⁹ / ₁ 30°. Thermostat am ⁹ / ₁ in Ordnung gebracht.							
¹¹ / ₁	1922		18°	2.36	0.31	0.50	0.11	0.67	0.04	1.47
⁸ / ₂	—		»	1.07	0.26	0.51	0.14	0.20	0.03	0.27
³¹ / ₃	—		»	0.45	0.26	0.50	0.13	0.03	0.03	0.08
¹⁸ / ₅	—		»	0.31	0.27	0.45	0.10	0.10	0.01	0.03

Tabelle II.

Potential in Millivolt von $\text{Hg} \mid \text{HgCl No. 1, 3.5 n KCl}$

bei 18°

 $0.1 \text{ n KCl, Hg Cl (versch. Präpp.)} \mid \text{Hg}$

bei t°

Zeit	Temperatur	Elektrode No. 9 Kalomel No. 1 (gefällt mit HCl)	Elektrode No. 10 Kalomel No. 2 (reduziert bei 50°)	Elektrode No. 11 Kalomel No. 5 (elektrolytisch)	Elektrode No. 12 Kalomel No. 4 (Hg + Cl)	Elektrode No. 13 Kalomel No. 3 (reduziert bei 60° u. 70°)
1/12 1921	19°	83.10				
2/12 —	»	83.10				
3/12 —	»	83.10	83.2	83.1	83.5	83.3
5/12 —	»	83.22	83.31	83.23	83.50	83.06
6/12 —	»	83.13	83.31	83.23	83.52	83.05
7/12 —	»	83.13	83.34	83.25	83.49	83.07
8/12 —	»	83.12	83.36	83.22	83.48	83.08
— — Uhr 2 ¹⁵	Die Elektroden 9–13 werden in einen Ther- mostaten von 25° hin- übergebracht.					
— — 2 ²⁰	25°	88.50	88.64	88.57	88.86	88.45
— — 2 ²⁵	»	88.50	88.65	88.56	88.85	88.41
— — 2 ³⁰	»	88.49	88.65	88.57	88.87	88.41
— — 3 ¹⁵	»	88.48	88.64	88.56	88.85	88.38
10/12 —	»	88.50	88.64	88.55	88.88	88.41
— — — 2 ⁰⁰	Die Elektroden 9–13 werden in einen Ther- mostaten von 18° hin- übergebracht.					
— — — 2 ⁰⁵	18°	83.11	83.27	83.18	83.47	83.07
— — — 2 ¹⁰	»	83.10	83.30	83.17	83.47	83.07
— — — 2 ¹⁵	»	83.08	83.32	83.15	83.46	83.07
13/12 —	»	83.13	83.35	83.18	83.52	83.13
15/12 —	»	83.12	83.33	83.14	83.48	83.10
19/12 —	»	83.14	83.33	83.16	83.52	83.10
21/12 —	»	83.18	83.39	83.19	83.57	83.15
	Thermostat in Unord- nung. Temp. bis auf 12° gesunken. 5/11 Temp. 30°. Der Thermostat am 5/11 in Ordnung ge- bracht.					
11/1 1922	»	83.17	83.33	83.15	83.54	83.08
8/3 —	»	83.22	83.33	83.21	83.57	83.04
31/3 —	»	83.16	83.18	83.12	83.50	82.95
18/5 —	»	83.16	83.12	83.11	83.48	82.85

Tabelle III.
 Potential in Millivolt von $\text{Hg} | \text{HgCl No. 1, 3.5 n KCl} |$
 bei 18°
 $0.1 \text{ n KCl, HgCl (versch. Präpp.)} | \text{Hg}$
 bei t°

Zeit	Temperatur	Elektrode No. 14 Kalomel No. 6 (Pharm. Dan.)	Elektrode No. 15 Kalomel No. 7 (Dampfkalomel)	Elektrode No. 16 Kalomel No. 8 (Käufliches gefülltes Kalomel)
9/12 1921	18°	83.14	82.95	83.07
10/12 —	»	83.15	83.00	83.17
—	Uhr 2 ⁰⁰	Die Elektroden 14—16 werden in einen Thermostaten von 25° hinübergebracht.		
—	2 ⁰²	88.2	88.2	88.5
—	2 ⁰⁵	88.48	88.37	88.58
—	2 ¹⁵	88.52	88.38	88.57
12/12 —	»	88.56	88.35	88.52
—	—	Die Elektroden 14—16 werden in einen Thermostaten von 18° hinübergebracht.		
—	2 ⁰⁰	83.27	83.02	83.16
—	2 ⁰⁵	83.24	83.00	83.14
—	2 ²⁵	83.30	83.02	83.18
13/12 —	»	83.21	82.99	83.14
15/12 —	»	83.22	82.99	83.14
19/12 —	»	83.22	82.99	83.14
21/12 —	»	83.26	83.04	83.18
		Thermostat in Unordnung. Temp. bis auf 12° gesunken. 9/1 Temp. 30°. Der Thermostat am 9/1 in Ordnung gebracht.		
11/1 1922	18°	83.14	83.04	83.15
8/2 —	»	83.00	83.03	83.14
31/3 —	»	82.90	83.01	83.10
18/5 —	»	82.83	83.00	83.11

mittel, fein), und es wird ihnen eine verschiedene therapeutische Wirkung zugeschrieben, die durch die Zahlen 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 charakterisiert wird. Wenn hierzulande ohne nähere Bezeichnung Kalomel verlangt wird, wird Präp. Nr. 6 verabreicht.

Elektrodengefäß. In unserem Laboratorium wird für Kalomelektroden nicht das gewöhnlich benutzte »Ostwaldsche Elektrodengefäß«, sondern ein von LEWIS, BRIGHTON

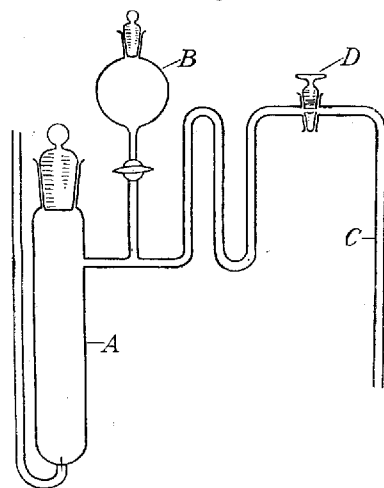


Fig. 1.

und SEBASTIAN¹ eingeführtes Elektrodengefäß benutzt, siehe Fig. 1. Das Gefäß wird vor dem Gebrauch in einer Mischung von Kaliumchromat und Schwefelsäure gereinigt und nach gehörigem Ausspülen mit destilliertem Wasser im Trockenkasten getrocknet.

Die Herstellung der Elektroden geschah folgendermassen: In einer reinen, trocknen 60 cm^3 Flasche mit Glasstöpsel wird eine Spatelvoll Kalomel mit etwa 2 cm^3 Quecksilber zusammengeschüttelt; darauf werden $4\text{--}5\text{ cm}^3$ Kaliumchloridlösung zugesetzt, und es wird wiederum sehr kräftig geschüttelt, worauf das Glas bis $\frac{4}{5}$ mit Kaliumchloridlösung gefüllt wird und bei häufig wiederholtem Umschütteln 1—2 Stunden stehen bleibt. Nach dem Absitzenlassen wird zuunterst eine dunkelgraue Paste von Quecksilber und Kalomel und

¹ G. N. LEWIS, TH. B. BRIGHTON and R. L. SEBASTIAN, A study of hydrogen and calomel electrodes (The Journ. of the Americ. Chem. Soc. Vol. XXXIX, 2245).

darüber eine Kalomelschicht beobachtet. Auf dem Boden des Elektrodengefäßes wird nun eine etwa 1 cm hohe Schicht Quecksilber und darüber eine etwa 5 mm hohe Schicht Quecksilber-Kalomel-Paste angebracht, die in einer Glasröhre aus der Flasche aufgesogen wird; darauf wird die Flasche mit der Quecksilber-Kalomel-Aufschlammung geschüttelt, und nach einem Augenblick Stehenlassens, wodurch die Quecksilber-Kalomel-Paste absitzt, wird mit einer Pipette so viel Kalomelaufschlammung aufgesogen, wie für die Füllung von Gefäß *A* hinreicht. Schliesslich wird der Stöpsel aufgesetzt, indem man dafür sorgt, dass das Gefäß *A* keine Luftblase enthält, und das Heberrohr *C* wird mit Kaliumchloridlösung aus dem Behälter *B* ausgespült. Alle Schiffe sind mit einer geringen Menge von einem aus Kautschuk, Vaseline und Paraffin¹ zubereiteten Schmiermittel eingeschmiert. Es hat kein Auswaschen des Kalomels mit dem Kaliumchlorid stattgefunden, da ein solches Auswaschen als unnütz zu betrachten ist, wenn man trockenes und reines Kalomel anwendet. Der Hahn *D* war geschlossen, abgesehen von dem Augenblick, in dem die Messung stattfand, und die Heberöhren wurden ab und zu mit Kaliumchloridlösung aus dem Behälter *B* gespült.

Die Elektroden waren in Wasserthermostaten angebracht, die mit einer Genauigkeit von 0.1° reguliert wurden. Im Laufe der 5—6 Monate, über die die Versuche sich erstreckten, gerieten die Thermostaten ein paarmal in Unordnung, was in den meisten Fällen jedoch keine Rolle spielte, da das Potential sich nach einer Temperaturveränderung meist schnell einstellt; nur die mit reduziertem Kalomel hergestellten 3.5 n Elektroden bilden eine Ausnahme davon.

¹ OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl. Leipz. 1910, S. 190.

Die leitende Verbindung zwischen den Elektroden wurde durch Eintauchen der Heberöhren in eine in einer Glasröhre angebrachte 3.5 n Kaliumchloridlösung hergestellt; an diese Röhre waren in 2—3 cm Entfernung T Stücke eingeschmolzen.

Die Messung der elektromotorischen Kraft wurde mit einem Potentiometer vorgenommen, und zwar wurde mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ Millivolt abgelesen. Als Vergleichselektrode diente eine mit dem Kalomelpräparat Nr. 1 (gefälltem Kalomel) hergestellte 3.5 n Kalomelelektrode.

Die Zusammensetzung der gemessenen Elektroden sowie die Messresultate sind in den Tabellen I, II und III angeführt. Die Vergleichselektrode (Elektrode Nr. 1) war bei 18° angebracht; was die übrigen Elektroden betrifft, ist die Temperatur in den Tabellen angegeben. Die ersten Zahlen in den Tabellen bezeichnen die Potentiale unmittelbar nach der Herstellung der Elektroden.

Tab. I umfasst die Messungen der 3.5 n Elektroden. Nach Verlauf von 24 St. und etwa $5\frac{1}{2}$ Monat ergibt sich der Unterschied zwischen der Vergleichselektrode und den Elektroden 2—8 als

0.14, 0.05, 0.31, 0.03 — 0.05, — 0.06 und 0.10 Millivolt
(0.31), 0.27, 0.45, 0.10, 0.10, 0.01 und 0.03 Millivolt.

Diese Zahlen deuten darauf, dass Kalomel Nr. 4 (hergestellt aus Quecksilber und Chlor) eine etwas grössere Löslichkeit besitzt als die übrigen Kalomelpräparate; man kann aber natürlich diesem geringen Potentialunterschied keine wesentliche Bedeutung beimessen, namentlich da nur eine Messung eines einzelnen Präparates stattgefunden hat. Die übrigen Zahlen weisen eine gute Übereinstimmung

auf und zeigen, dass die 3.5 n Elektroden sehr haltbar sind. Zur weiteren Veranschaulichung der grossen Haltbarkeit der 3.5 n Elektrode sei angeführt, dass die Elektrode Nr. 5 in unserem Laboratorium seit ihrer Herstellung in Gebrauch ist. Im September 1923 (d. h. etwa 2 Jahre alt) wurde sie gegenüber 3 anderen jüngeren 3.5 n Elektroden gemessen, die mit 5mal umkristallisiertem und geschmolzenem Kaliumchlorid und gefällttem Kalomel hergestellt sind; das Ergebnis der Messungen war 0.01, 0.06 und 0.07 Millivolt.

Der Temperaturkoeffizient der 3.5 n Elektrode ergibt sich als sehr nahezu 0.45 Millivolt pro Grad und ist praktisch bei den verschiedenen Elektroden der gleiche. Die Einstellung des Potentials nach einer Temperaturveränderung vollzieht sich im Laufe einer Viertelstunde. Auszunehmen sind jedoch die mit reduziertem Kalomel zubereiteten Elektroden (Nr. 2 und 8), indem die Gleichgewichtseinstellung hier längere Zeit beansprucht. Bei einer Temperatursteigerung scheint die Gleichgewichtseinstellung jedoch sehr nahezu im Laufe von 1 Stunde vonstatten zu gehen, dagegen hat man bei einer Temperaturverminderung eine äusserst langsame Gleichgewichtseinstellung. Das Verhältnis springt besonders in die Augen bei Elektrode Nr. 2, wo die Einstellung monatelang dauert (vergl. die Zahlen vom $11/1-18/5$). Es liegt nahe, diese langsame Gleichgewichtseinstellung als eine Folge eines langsam verlaufenden Kristallisationsprozesses der betreffenden kristallinen Modifikation von Kalomel zu erklären.

Die Tab. II und III umfassen die Messungen der 0.1 n Elektroden; sie ergeben nach 24 St. die folgenden Potentiale zwischen der Vergleichselektrode und den Elektroden 9—16:

83.10, 83.31, 83.23, 83.50, 83.06, 83.15, 83.00, 83.17 Millivolt.

Man sieht, dass Kalomel Nr. 4 auch bei den Messungen der 0.1 Elektroden eine etwas grössere Löslichkeit besitzt als die übrigen Kalomelpräparate. Im übrigen ist die Übereinstimmung befriedigend und die Haltbarkeit der Elektroden tadellos.

Der Temperaturkoeffizient der 0.1 n Elektrode ergibt sich als 0.77 Millivolt pro Grad. Die Einstellung des Potentials nach einer Temperaturveränderung geschieht im Laufe von 5 Min. oder noch kürzerer Zeit.

Berechnet man mittels der Tab. I die Potentiale zwischen der 0.1 n und 3.5 n Elektrode der verschiedenen Kalomelpräparate, erhält man folgendes Resultat:

Kalomel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Potential	83.10,	83.17,	82.96,	83.19,	83.18,	83.20,	83.06 Milliv.

Der mittlere Wert der obenstehenden Zahlen ist 83.13 Millivolt.

Es erübrigt noch die Frage nach der Ursache der höheren Werte, die man 1920 im chemischen Laboratorium der Kopenhagener Universität und in unserem Laboratorium fand. Die oben mitgeteilten Untersuchungen zeigen, dass der Fehler kaum von dem Kalomel herrührte, und da in unserem Laboratorium auch bei den früheren Untersuchungen reines, destilliertes Quecksilber benutzt worden ist, muss man annehmen, dass die Nichtübereinstimmung von dem angewandten Kaliumchlorid herrührte.

Sowohl die 0.1 n als die 3.5 n Elektrode ergab sich, wie aus dem vorhergehenden erhellt, als sehr haltbar. Bei der täglichen Benutzung der Elektroden für elektrometrische Messungen zeigt sich die 0.1 n Elektrode indessen als weniger haltbar als die 3.5 n Elektrode. Die Veränderung geht in der Richtung, dass der Potentialunter-

schied zwischen den beiden Elektroden geringer wird, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass im Laufe der Zeit ein wenig Kaliumchlorid in die 0.1 n Elektrode aus der 3.5 n Kaliumchloridlösung, die als Zwischenflüssigkeit benutzt wird, hineindiffundiert. Ausser der grösseren Haltbarkeit weist die 3.5 n Elektrode der 0.1 n Elektrode gegenüber den Vorteil auf, dass sie einen kleineren Temperaturkoeffizienten besitzt, andererseits geht aber die Einstellung des Potentials nach einer Temperaturveränderung bei der 0.1 n Elektrode schneller vonstatten.

Schliesslich bitte ich noch den Chef des chemischen Laboratoriums der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen, Herrn Prof., Dr. phil. NIELS BJERRUM, für die mir zur Anstellung der Untersuchungen gebotene Gelegenheit meinen besten Dank entgegenzunehmen.

