

Monographien über angewandte Elektrochemie.

XXXI. Band.

Elektrolytische Zähler.

Von

Dr. Konrad Norden,
Berlin.

Mit 150 Abbildungen im Text.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1908.

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

- Band I. Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text. Preis Mk. 5,—.
- Band II. Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Von Adolphe Minet, Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie“ in Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 57 Figuren und 15 Tabellen im Text. Preis Mk. 7,—.
- Band III. Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Von Dr. Max Le Blanc, ord. Professor und Direktor des Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe. Preis Mk. 6,—.
- Band IV. Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis. Von H. Nissenson, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 2,40.
- Band V. Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 7,—.
- Band VI. Elektro-Metallurgie des Nickels. Von Dr. W. Borchers, o. Professor und Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen. Preis Mk. 1,50.
- Band VII. Cyanid-Prozesse zur Goldgewinnung. Von Manuel von Uslar, dipl. Hütteningenieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektrochemischen Abteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 30 Figuren und 13 Tabellen im Text und 3 Tafeln. Preis Mk. 4,—.
- Band VIII. Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen im Text. Preis Mk. 12,—.
- Band IX. Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle. Von H. Becker, Elektrochemiker. Herausgeber von „L'Industrie Electrochimique“ Paris. Mit 83 Figuren und 3 Tabellen im Text. Preis Mk. 6,—.
- Band X. Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Von Titus Ulke, M. E., konsultierender Elektrochemiker, Mitglied der Amer. El. Chem. Soc. und Amer. Inst. Min. Engineers. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 86 Figuren und 23 Tabellen im Text. Preis Mk. 8,—.
- Band XI. Die Galvanoplastik. Von Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis Mk. 4,—.
- Band XII. Die elektrochemische Industrie Deutschlands. Von Dr. phil. P. Ferchland. Mit 4 Figuren und Tabellen im Text. Preis Mk. 2,50.
- Band XIII. Carborundum. Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 9 Figuren und 3 Tabellen im Text. Preis Mk. 2,—.
- Band XIV. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. Von Sherard Cowper-Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 13 Figuren und 2 Tabellen im Text. Preis Mk. 1,—.

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, M. d. H., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Danneel, Elektrochemiker, Berlin. — W. Ebert, Ingenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls New York. — Dr.-Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissensohn, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Ingenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Leipzig. — Dr. P. Rehländer, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker, Bernburg. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin

XXXI. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp

1908

Elektrolytische Zähler.

Von

Dr. Konrad Norden,
Berlin.

Mit 130 Abbildungen im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1908



141 144

0304/04

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Erster Teil.	
A. Allgemeines über Elektrizitätszähler, speziell Amperestunden- zähler	3
Pauschaltarif	3
Zeitähler	3
Wattstundenzähler	3
Amperestundenzähler	4
Einwände dagegen und Widerlegung	4
Verbreitung	5
Prinzip des Amperestundenzählers	5
Spannungsverlust	6
Beispiele praktischer Amperestundenzähler	6
Dreileiterschaltung	6
B. Die Anforderungen der Praxis	8
1. Meßgenauigkeit	8
Fehlergrenze	8
Garantien	9
2. Anlaufempfindlichkeit	9
3. Überlastungsfähigkeit	10
4. Leerlauf	11
5. Einfluß von Erschütterungen oder Spannungsschwankungen	11
Eliminierung lokaler Spannungsunterschiede	12
6. Eigenverbrauch	14
Verbrauch im Spannungskreise	14
Verbrauch im Hauptstromkreise	15
Amperestundenzähler	15
C. Die elektrochemischen Bedingungen	16
Allgemeines	16
Faradaysches Gesetz	16
Meßgenauigkeit des Hauptstromzählers	18
Anlauf des Hauptstromzählers	18
Meßgenauigkeit des Nebenschlußzählers	18
Formeln dafür	18
1. Einfluß des Zählerwiderstandes	19
a) Abhängigkeit von der Temperatur	19
Beseitigung des Temperaturfehlers	20
Kompensationsspule von Edison	20
Berechnung derselben	21

	Seite
b) Abhängigkeit von der Konzentration	22
Beseitigung des Konzentrationsfehlers	23
c) Bemessung des Zählerwiderstandes	23
2. Einfluß von Potentialdifferenzen	24
Ursprüngliche EMK	25
Polarisation	25
Kompensierung nach Wright	25
Kompensierung nach Busch	26
Einfluß von Potentialdifferenzen	27
auf Anlauf	27
auf Leerlauf	28
auf Eigenverbrauch	28
Beschränkungen der Anwendung elektrolytischer Zähler	29
bei Doppeltarif	29
in Wechselstromnetzen	30
Zweiter Teil.	
Einteilung	32
1. Kupfervoltmeter	33
a) Elektrolytischer Prozeß	33
Kupfersulfat	33
Literatur über seine Elektrolyse	33
Theorie des Kathodenvorgangs	34
Folgerungen daraus	34
Neutrale Kupfersulfatlösung	35
Saure Kupfersulfatlösung	37
Oettelsche Lösung	37
Luftabschluß	38
Stromdichte	39
Konzentration	39
Anodenvorgang	39
Kupfernitrat	40
Kupferchlorür	41
b) Elektromotorische Kräfte	41
c) Leitfähigkeit	42
2. Zinkvoltmeter	42
a) Elektrolytischer Prozeß	42
Zinksulfat	42
Fehlerquellen der Elektrolyse von Zinksulfat	43
Kathodenvorgang	43
Anodenvorgang	45
Zinkschwammbildung	45
b) Elektromotorische Kräfte	46
Zahlenwerte aus der Praxis	47
c) Leitfähigkeit	47
3. Silbervoltmeter	48
4. Quecksilbervoltmeter	49
a) Elektrolytischer Prozeß	49
Vorzüge des Hg-Voltameters	49
Quecksilbersalze	50

	Seite
Merkuronitrat	51
Elektrolyse von Buff	51
Arbeiten über Merkuronitrat von Lenz	51
Bestätigung durch Potier	53
Versuche von Bolton	53
Versuche von Danneel	54
Erklärung des Minusfehlers	55
Beseitigung desselben	56
Theoretische Erklärung	57
Elektrolyse von Merkurinitrat	57
Anodenvorgang	58
Zusammenfassung der Resultate	59
b) Elektromotorische Kräfte	59
Ersatz des Kathodenquecksilbers durch Pt	60
Zersetzungsspannung	61
Konzentrationsgegenkraft	62
Abscheidung festen Salzes	63
Vorkkehrungen dagegen	63
c) Leitfähigkeit	64
5. Wasservoltmeter	64
a) Elektrolytischer Prozeß	64
Volumablesung	64
Wasserstoff- contra Knallgas-Voltmeter	65
Elektrolyse von angesäuertem Wasser	66
Qualitative Angaben	66
Quantitative Untersuchungen	67
Arbeiten von Faraday	67
" " Kohlrausch	67
" " Minet	68
" " Naber	68
Alkalisches Voltameter	69
Genauigkeit desselben	69
b) Elektromotorische Kräfte	70
Polarisation	70
Einfluß derselben auf Anlauf	70
Hauptstromschaltung	71
Konzentrationsunterschiede	71
c) Leitfähigkeit	72

Dritter Teil.

Konstruktive Ausbildung	73
Zählerablesung	73
Einteilung der Konstruktionen	75
1. Niederschlagszähler	75
Der sog. Edisonzähler	75
Ausgeführte Größen	77
Praktische Anwendung	78
Neuer Edisonzähler mit Wägeeinrichtung	79
Schattnerzähler	80

	Seite
Selbstverkäufer oder Automaten	83
von Long-Schattner	83
von Mordey-Fricker	85
Zähler nach dem Prinzip der Federwage	87
von Edison	87
von Schattner	87
Nachschubzähler	88
von Grassot	88
von Mordey-Fricker	88
Rotierende Zähler	89
von Sprague	89
Weiterbildung durch Edison	89
Einführung der Bremsarbeit	90
Vorschlag von Arons	92
Kommutatorzähler	92
„ von Edison	92
„ von Geissler	93
Oszillierende Zähler	94
Prinzip derselben von Sprague	94
Ausbildung durch Edison	94
Vergleich mit dem oszillierenden Motorzähler	94
Edisons erster oszillierender Zähler	95
Zweiter Edisonzähler	97
Dritter Edisonzähler	97
Oszillierender Zähler von Desruelles & Chauvin	99
Zähler mit Uhrwerk	100
von Greenhalgh	100
von Edison	101
2. Quecksilberzähler	103
Zähler mit Gewichtsregistrierung	103
Zähler nach dem Prinzip der Federwage	103
Registrierung durch das Volumen	104
Ausbildung des Volumzählers	105
a) Die Kathode	105
Urform der Hg-Kathode	105
Überwindung der Kohäsion	106
Zähler mit Graphitkathode	108
Zähler mit Platinkathode	109
Erhöhung der Kapazität	110
Anordnung von Münsberg	110
Verbesserung von Wright	110
Endgültige Lösung (Wrightscher Zähler)	112
b) Die Anode	114
Konstanthaltung des Hg-Niveaus	114
Verhinderung von Konzentrationsänderungen	114
durch Höherlegung der Anode	114
durch andere Zirkulationseinrichtungen	116
durch Erwärmung	116
Registrierung an der Anode	117

	Seite
c) Diaphragmen	118
Verwendung in Hg-Zählern	119
d) Der Wrightsche Zähler	121
Untersuchung desselben durch Leth	125
Motorische Quecksilberzähler	127
Kapillarzähler von Lehfeldt	129
3. Knallgas- oder Wasserstoffzähler	130
Zähler mit Registrierung der Volumabnahme des Elektrolyten	131
von Green	131
Bastian-Zähler	132
Bastian-Selbstverkäufer	135
Zähler von Olan (1)	136
Zähler mit Registrierung des Gasvolumens	138
Voltmeter von Naber	138
Zähler mit Registrierung des Gasdruckes	138
von Depoele	138
von Sherlock (1)	138
Voltmeter von Minet	139
„ von Huguet	139
Theorie dieser Type	139
Begrenzte Kapazität	141
Zähler mit unbegrenzter Kapazität	141
Registrierung durch kontinuierlichen Effekt („Gaszähler“) . .	142
Zähler von Smith	142
„ „ Elieson	143
„ „ Emmott	143
„ „ Olan (2)	144
Allgemeines über Gaszähler	145
Registrierung durch periodischen Effekt	145
Zähler mit Kippmechanismus	145
von Ferranti und Thompson	145
von Hochreitner und Boucher	147
Periodische Registrierung durch Auftrieb	147
Zähler von Waterhouse	147
Größenordnung des Auftriebs	149
Periodische Registrierung durch Überdruck	151
Zähler von Elieson	151
Explosionszähler	152
von Edison	153
von Butler	153
von Sellon & Jackson	154
von Sherlock (2)	154
Zähler mit periodischer Ventilentleerung	155
von Johnson	155
Katalytischer Zähler von Bastian	155
Maximalzähler	156
Anhang. (Instruktion für den Edisonzähler)	157
Namenverzeichnis	162
Patentverzeichnis	164

Einleitung.

Elektrolytische Zähler waren die ersten, welche Edison im Jahre 1882 in seinem damals gerade erfundenen Stromverteilungssystem zur Anwendung brachte. Seitdem hat die Abgabe von Elektrizität an Konsumenten zu Licht- und Kraftzwecken einen ungeahnten Aufschwung genommen, und diese „Popularisierung der Elektrizität“ hat gleichzeitig einen Bedarf an Elektrizitätszählern hervorgerufen, welchem heute eine Massenfabrikation größten Stiles kaum zu genügen vermag. An den großen Zählerlieferungen der letzten 20 Jahre hat das elektrolytische System, welches eine Zeitlang das einzige war, einen sehr geringen und erst in neuester Zeit wieder etwas größeren Anteil gehabt; nach einer rohen Schätzung dürften gegenwärtig etwa 3 bis 400 000 Zähler in Europa fabriziert bezw. installiert werden, wovon nicht viel mehr als 5% elektrolytische sein mögen. Dagegen haben sich zahlreiche andere, meist auf mechanischen Prinzipien beruhende Systeme inzwischen eingebürgert und sind teilweise zu einer recht hohen Stufe der Vervollkommnung gelangt.

Diesen Konstruktionen gegenüber muß gegenwärtig der elektrolytische Zähler seine Lebensfähigkeit erst wieder erweisen. Er kann überhaupt nicht als ein technisch abgeschlossenes Produkt angesehen werden, sondern bildet immer noch ein Problem. Dementsprechend liegt der Schwerpunkt einer wissenschaftlichen Bearbeitung der Zähler elektrolytischen Systems nicht so sehr in der Wiedergabe der vielen verunglückten und der wenigen erfolgreich in die Praxis eingeführten Einzelkonstruktionen, als vielmehr in der Prüfung der Aussichten, welche das System besitzt. Im Vordergrund des vorliegenden Buches wird daher die Untersuchung stehen:

Welche Grenzen sind dem elektrolytischen Zähler durch sein Meßprinzip gesteckt und bis zu welchem Grade vermag er innerhalb dieser Grenzen die Ansprüche der modernen Elektrotechnik an einen brauchbaren Elektrizitätszähler zu erfüllen?

Als Basis für die Beantwortung der Frage wird es nötig sein, zunächst die Anforderungen der Praxis an die moderne Zählertechnik zu formulieren. Im Anschluß hieran werden wir prüfen, welche elektrochemischen Qualitäten den einzelnen Zählereigenschaften zugrunde liegen, also gleichsam die Terminologie der Zählertechnik in die Sprache der Elektrochemie übersetzen. Dies wird den Inhalt des ersten Teiles bilden, welcher also die Frage nach der Brauchbarkeit des elektrolytischen Zählersystems überhaupt behandeln soll. Wie der Leser sich überzeugen wird, kann dieselbe nur für ein begrenztes Gebiet und unter bestimmten Bedingungen bejaht werden.

Im zweiten Teil wird auf die speziellen Verhältnisse einer jeden Type einzeln eingegangen und geprüft werden, inwieweit der elektrochemische Prozeß des Knallgas-, des Quecksilber-, des Kupfervoltameters und anderer Zersetzungszellen den im ersten Teil formulierten elektrochemischen Bedingungen Genüge leistet. Wir werden hieraus ersehen, ob und welche Aussichten jede dieser Typen für sich hat.

Für den dritten Teil bleibt noch die Angabe der konstruktiven Mittel, durch welche das Laboratoriumsvoltmeter in einen technischen Registrierapparat umgewandelt wird. Diese Umwandlung bringt notwendigerweise eine Vergrößerung bzw. Verschlechterung des Apparates mit sich. Die Fehlerquellen, welche man mit der konstruktiven Ausbildung einer Type einführt, sind spezieller Natur und können nur von Fall zu Fall besprochen werden. Die Aufgabe der wissenschaftlichen Kritik ist daher schon mit dem zweiten Teil erfüllt, dessen Resultate unter der Voraussetzung „idealer“ konstruktiver Mittel freilich auch auf den fertigen Zähler bezogen werden können; sie geben dann die obere Grenze für seine Leistungsfähigkeit an, welche möglichst zu erreichen die Aufgabe des Konstrukteurs sein muß.

Im dritten Teil wird auf manche Wege hingewiesen werden, welche für weitere Ausarbeitung aussichtsreich erscheinen, wenn auch ein endgültiges Urteil über Wert oder Unwert einer Konstruktionsrichtung schließlich nur die Praxis fällen kann.

Erster Teil.

A. Allgemeines über Elektrizitätszähler, speziell Amperestundenzähler.

Der Verkauf von Elektrizität geschieht entweder auf Grund eines Pauschalabkommens oder nach Messung durch Zähler. Der Pauschaltarif war ursprünglich, als Zähler noch kostspielig und unzuverlässig waren, ganz allgemein; er ist es auch jetzt noch in Gegenden, die entweder industriell rückständig sind oder so billige Erzeugungskosten für elektrische Energie haben, daß hauptsächlich nur die festen Spesen des Elektrizitätswerkes (Anlage- und Verwaltungskosten) gedeckt zu werden brauchen, während die größere oder geringere Entnahme von Strom für das Werk wenig ausmacht. Wo diese Bedingungen nicht vorliegen, hat die Erfahrung ein allgemeines Fiasko des Pauschaltarifes ergeben, da es stets Konsumenten gibt, die sich nicht an die Voraussetzungen des Abkommens halten, sondern das Elektrizitätswerk durch Mehrentnahme von Elektrizität zu betriegen suchen.

Es gibt drei Arten von Zählern: Zeitzähler, Amperestundenzähler und Wattstundenzähler. Zeitzähler zeigen nur die Anzahl von Stunden an, während welcher ein Stromkonsum stattgefunden hat; wenn man auf Grund dieser Zeitmessung den Stromverbrauch berechnen will, so ist vorausgesetzt, daß der Konsum andauernd konstant geblieben ist. Wenn dies nicht durch die Art der Verbrauchsapparate mit Sicherheit garantiert ist, muß mit dem Konsumenten ein ähnliches Abkommen wie beim Pauschaltarif getroffen werden. Der Zeitzähler hat infolgedessen auch nur ein beschränktes Anwendungsgebiet.

Den tatsächlichen Verhältnissen entspricht am besten der Wattstundenzähler, weil die Wattstunde theoretisch das genaue Maß der verkauften Arbeit ist; diese Zählertype ist daher gegenwärtig am meisten eingeführt. Das Meßprinzip des Wattstundenzählers besteht in dem Zusammenwirken eines der Spannung (e) mit einem dem Strom (i) proportionalen Faktor zu einem Produkt, welches der elektrischen Energie ($e \cdot i$) proportional ist und, über die Zeit integriert, der abgegebenen Arbeit *seid*t entspricht. Beim Dreileiter-

Pauschal-
tarif.

Zeitzähler.

Watt-
stunden-
zähler.

Wattstundenzähler setzt sich die Arbeit zusammen aus zwei Teilen, welche den beiden Netzhälften entsprechen; die abgegebene Energie ist alsdann $\int e_1 i_1 dt + \int e_2 i_2 dt$. In manchen Dreileiterzählern ist vorausgesetzt, daß die Spannungen der beiden Netzhälften gleich sind; Motorzähler z. B. lassen einen der Gesamtspannung proportionalen Faktor auf einen der Summe der Ströme in den beiden Außenleitungen proportionalen Faktor einwirken, so daß das Produkt proportional $(e_1 + e_2) \cdot (i_1 + i_2)$ ist, ein Ausdruck, der nur für $e_1 = e_2$ dem vorigen proportional ist. Allerdings ist diese Voraussetzung in der Praxis im allgemeinen in hinreichendem Maße erfüllt.

Amperestunden-
zähler.

Der elektrolytische Zähler, welcher in vorliegendem Buche behandelt werden soll, ist ein Amperestundenzähler, weil der ihm zugrunde liegende Effekt, die elektrolytische Zersetzung, proportional ist der durch ihn fließenden Elektrizitätsmenge (gemessen in Coulombs oder Amperestunden). Die Anwendung von Amperestundenzählern interessiert daher hier am meisten.

Die Tarife der Elektrizitätswerke beruhen zwar fast allgemein auf der Einheit der Wattstunde (Hekto-, Kilowattstunde). Aber auch der Amperestundenzähler kann unter Zugrundelegung einer bestimmten konstanten Netzspannung zur Ablesung von Wattstunden dienen, wenn man einen der Spannung entsprechenden Faktor in die Meßkonstante einbezieht; konstruktiv wird dies durch ein verändertes Übersetzungsverhältnis am Zählwerk oder durch eine veränderte Ableseskala verwirklicht.

Einwände
dagegen und
Wider-
legung.

Die Bedingung für die Richtigkeit einer solchen Messung, daß nämlich die Netzspannung konstant sei, ist in der Praxis allerdings nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt; doch finden Spannungsschwankungen sowohl nach oben wie nach unten statt, so daß man immer für die Spannung einen bestimmten Mittelwert anzugeben vermag. Auch die Befürchtung, die Elektrizitätswerke könnten durch absichtliches Niedrighalten ihrer Spannung bei diesem Zählersystem profitieren, ist grundlos, da ein solches Vorgehen nicht ihren wahren Interessen entspräche. Denn erniedrigte Netzspannung bewirkt auch im Verhältnis geringeren Stromverbrauch, die Amperestundenzähler würden also weniger als bei normaler Spannung anzeigen; außerdem wird kein Elektrizitätswerk auf die Dauer den Unwillen seiner Konsumenten über Dunkelbrennen der angeschlossenen Lampen auf sich nehmen wollen. Übrigens ist auch der Wattstundenzähler nicht absolut gerecht gegenüber den Konsumenten, obwohl er die Änderungen der Spannung korrekt registriert; denn bei Unterspannung wird dem Konsumenten das Licht verhältnismäßig mehr

verschlechtert, als er mit Rücksicht auf die niedrigere Spannung an der Rechnung spart, und bei Spannungserhöhung entschädigt ihn niemand für die Kosten, die ihm durch häufiges Durchbrennen der Lampen erwachsen.

Die Einwände gegen den Amperestundenzähler sind also nicht stichhaltig, und da er andererseits einige Vorzüge vor Wattstundenzählern besitzt, welche später besprochen werden, so hat er eine ausgedehnte Verbreitung gefunden. Ganz besonders ist er in England und in den von dort versorgten Ländern eingebürgert, aber auch in Deutschland hat er speziell in den letzten Jahren wieder Boden gefaßt, da auch die Physikalisch-technische Reichsanstalt seiner Einführung wohlwollend gegenüberstand. Anfangs begegnete der Amperestundenzähler vielfach der Meinung, daß seine Eichung in Wattstunden gesetzlich nicht zulässig sei; heute aber, nachdem auf Grund des „Gesetzes betreffend die elektrischen Maßeinheiten“ bereits viele Systeme von Amperestundenzählern durch die elektrischen Prüfümter im Deutschen Reiche zur Beglaubigung zugelassen sind, ist dieser Zweifel beseitigt. Das Gesetz gestattet jede Art von Meßwerkzeugen, wenn ihre Angaben auf den gesetzlichen Einheiten beruhen. Auch für elektrolytische Zähler bringt das Gesetz keine andere Vorschrift, als daß die Ablesung in einer gesetzlichen Einheit erfolgen soll. (Über das Gesetz und seine Begründung siehe E. T. Z. 1898, Heft 12 und 13.)

Verbreitung.

Das Meßprinzip des in Wattstunden geeichten Amperestundenzählers ist $\int c \cdot i \cdot dt = c \cdot \int i \cdot dt$, wobei in der Konstanten die als konstant vorausgesetzte Netzspannung enthalten ist. Es ist also beim Amperestundenzähler nur ein einziger variabler Meßfaktor vorhanden. Derselbe wird für die praktische Messung dadurch verwirklicht, daß man entweder den vollen Gebrauchsstrom (Hauptstrom) zur Verrichtung des Meßeffectes durch den Zähler schickt, oder hierfür einen proportionalen Teil des Hauptstromes abzweigt, indem man das Meßgerät im Nebenschluß zu einem Hauptstromwiderstand (Shunt) anordnet. Im letzteren Falle verteilt sich der Strom J nach dem Kirchhofschen Gesetz im umgekehrten Verhältnis der Zweigwiderstände w_1 und w_2 , der durch den Zähler fließende Teil des Stromes i_1 (Meßstrom) steht also in einem konstanten Verhältnis zu dem unverzweigten Totalstrom, der durch ihn gemessen werden soll, entsprechend den Gleichungen:

Prinzip des Amperestundenzählers.

$$i_1 \cdot w_1 = i_2 \cdot w_2, \text{ und } J = i_1 + i_2,$$

woraus

$$J = i_1 \cdot \frac{w_1 + w_2}{w_2}.$$

Spannungs-
verlust.

Das Produkt $i_1 \cdot w_1$ oder $i_2 \cdot w_2$ bedeutet einen bestimmten Spannungsabfall, den Spannungsverlust im Zähler, welcher sonach auch bei Nebenschlußschaltung mit dem Werte von J , also mit der jeweiligen Belastung, zunimmt.

Es ist begreiflich, daß man danach trachten muß, diesen Spannungsabfall möglichst gering zu halten. Die Leitungen einer Hausinstallation werden vielfach schon knapp genug bemessen, und wenn zu dem hieraus resultierenden Verlust noch eine wesentliche Spannungsreduktion im Zähler einträte, so würde unter Umständen die verbleibende Spannung an dem Verbrauchsapparate unzureichend sein. Man pflegt aus diesen Gründen einen Spannungsverlust von höchstens 1 bis 2 Volt bei Vollbelastung des Zählers zuzulassen, was praktisch allerdings weit weniger bedeutet, weil Zähler im Durchschnitt nur mit der Hälfte ihrer Kapazität belastet sind. Bei einer Netzspannung von 110 Volt bedeutet ein Spannungsverlust von 1 Volt nahezu 1%, doch ist neuerdings durch die fast allgemein eingeführte Umschaltung der Netze auf eine Spannung von 2×220 Volt dieser Prozentsatz auf die Hälfte reduziert.

Beispiele
praktischer
Amperestunden-
zähler.

Beide Arten von Amperestundenzählern, Hauptstrom- wie Nebenschlußzähler, sind durch viele Konstruktionen in der Zählerpraxis vertreten. Als Beispiel für erstere sei der bekannte Aron-Zähler in seiner ursprünglichsten Form, ferner ein Motor-Amperestundenzähler der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Type RAO, erwähnt. Amperestundenzähler in Nebenschlußschaltung sind zahlreiche rotierende Motorzähler, welche zuerst von O'Keenan („OK-Zähler“), später von vielen Zählerfirmen konstruiert wurden. Elektrolytische Zähler gibt es, wie wir sehen werden, für beide Schaltungsarten.

Dreileiter-
schaltung.

Schwierigkeiten macht die Verwendung des Amperestundenzählers in Dreileiteranlagen, wenn man nicht zu dem sicheren, aber teuren Auskunftsmittel greifen will, in jeden Außenleiter einen separaten Zähler einzuschalten. Die einzige bisher bekannte praktische Dreileiterschaltung für Amperestundenzähler ist im D. R.-P. 113495, vom 30. Januar 1900, von J. R. Dick, Brighton, beschrieben und wird in Deutschland u. a. von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft in Verbindung mit ihren RA-Zählern angewendet. Die Schaltung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Der Mittelleiter wird am Punkte A in zwei Zweige gespalten und in jeden ein Shuntwiderstand R_1 bzw. R_2 gelegt. Zwischen den Endpunkten C und D dieser Widerstände wird der Zähler angeschlossen. Fließen in den beiden Außenleitern die Ströme C_1 und C_2 , welche

durch die zugehörigen Zweige des Mittelleiters zurückgeleitet werden, so beträgt der totale Spannungsabfall am Zählerwiderstand:

$$C_1 \cdot R_1 + C_2 \cdot R_2.$$

Wenn man die beiden Widerstände R_1 und R_2 gleich macht, erhält man

$$R \cdot (C_1 + C_2).$$

Infolgedessen wird auch dann der durch die Zelle fließende Strom der Summe der Außenleiterströme proportional sein und braucht nur noch mit der Außenleiterspannung multipliziert werden, wenn die gesamte Energie des Dreileitersystems abgelesen werden soll.

Für praktische Verhältnisse ist diese Schaltung jedoch meistens ungeeignet. Die Spaltung des Nulleiters im Zähler zwingt den Installateur, die Anlage mit vier, anstatt mit drei Drähten auszuführen; wenn auch solche „Vierleiter“-Anlage in Einzelfällen bequem sein mag, so gilt doch in der Regel das Gegenteil. Dazu kommt noch, daß bei Netzen mit geerdetem Nulleiter, also in den weitest- aus meisten Fällen, bei diesem System das Elektrizitätswerk auf sehr einfache Weise betrogen werden kann, indem man den Nulleiter hinter dem Zähler an irgend einer Stelle (durch Verbindung mit der Wasserleitung o. dgl.) erdet und auf diese Weise ohne jede Gefährdung der Anlage den Zähler kurzschließt.

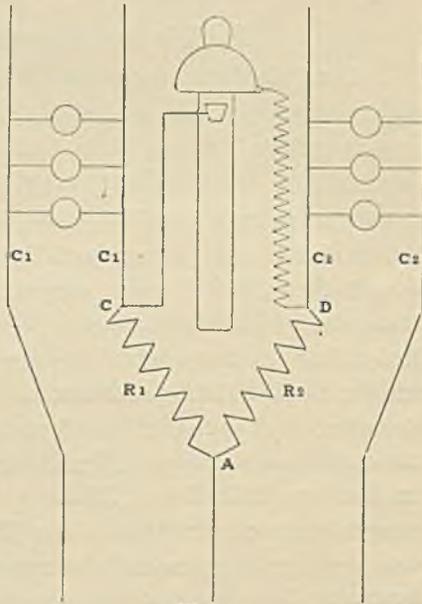


Fig. 1.

Die Dicksche Schaltung hat also praktisch keinen sehr großen Wert.

Eine andere Methode der Dreileiterschaltung von Amperestundenzählern ist von Dr. G. Stern angegeben (private Mitteilung an den Verfasser). Sie beruht darauf, daß die in die Außenleiter gelegten Shuntwiderstände an ihren Enden durch Zuleitungen von hohem Widerstande überkreuz verbunden sind, und an die Ohmschen Mitten dieser Zuleitungen der Amperestundenzähler angeschlossen wird. Man findet dann, daß die Angaben des Zählers der Summe der Außenleiterströme proportional sein müssen. Diese Ausführung würde den Vorteil bieten, daß der Mittelleiter überhaupt nicht eingeführt zu werden braucht, leidet aber an dem Nachteil eines per-

manenten Wattverbrauches in den Verbindungsleitungen, auf dessen Bedeutung weiter unten eingegangen wird.

Vielfach hilft man sich für Dreileiteranlagen auch dadurch, daß man zwei Zähler, welche in die Außenleiter geschaltet werden, auf ein gemeinsames Zählwerk wirken läßt, und erzielt dadurch eine kleine Vereinfachung gegenüber der Anwendung zweier separater Zähler. Übrigens ist das Bedürfnis für Dreileiter-Amperestundenzähler gering, da in größeren Installationen mit drei Leitungen meistens Wattstundenzähler eingebaut werden.

B. Die Anforderungen der Praxis.

Die Anforderungen, welche in der Praxis an den Amperestundenzähler bzw. allgemein an jede Art Elektrizitätszähler gestellt werden, sind folgende:

1. Meßgenauigkeit des Zählers.

Fehler-
grenze.

Für die zulässige Fehlergrenze eines Zählers sind im Deutschen Reiche durch das „Gesetz betreffend die elektrischen Maßeinheiten“ vom 1. Juni 1898 Normen vorgeschrieben und in den Ausführungsbestimmungen zu diesem Gesetz (vgl. die „Prüfordnung für elektrische Meßgeräte“, herausgegeben von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Berlin, 1902) präzisiert, welche für die gesamte Zählertechnik, auch des Auslandes, als maßgebend gelten können. Danach wird unterschieden zwischen „Verkehrsfehlergrenzen“, welche auf jeden im Betriebe befindlichen Zähler Anwendung finden, und „Beglaubigungsfehlergrenzen“, welche die Hälfte der ersteren betragen und von den Probeapparaten, die zwecks einmaliger Beglaubigung des Systems bei der Reichsanstalt eingereicht werden, innegehalten werden müssen. Über die Verkehrsfehler sagt die Prüfordnung unter § 13, 1a:

„Die Abweichung der Verbrauchsanzeige nach oben oder nach unten von dem wirklichen Verbrauche darf bei einer Belastung zwischen dem Höchstverbrauche, für welchen der Zähler bestimmt ist, bis zu dem zehnten Teile desselben nirgends mehr betragen als sechs Tausendstel dieses Höchstverbrauches, vermehrt um sechs Hundertstel des jeweiligen Verbrauches, und ferner bei einer Belastung von ein Fünfundzwanzigstel des obigen Höchstverbrauches nicht mehr als zwei Hundertstel des letzteren.

Auf Zähler, die in Lichtanlagen verwendet werden, finden diese Bestimmungen nur insoweit Anwendung, als die anzuzeigende Leistung nicht unter 30 Watt sinkt.“

In einer Formel ausgedrückt, beträgt also die zulässige Verkehrsfehlergrenze zwischen $\frac{1}{10}$ -Belastung und Vollast, wenn man

die jeweilige Belastung in Ampere mit i , die Vollbelastung mit J ausdrückt, also für $i = 0,1J$ bis J :

$$0,06i + 0,006J \text{ oder } 0,06 \cdot \left(i + \frac{J}{10} \right),$$

bei Vollast beträgt also der Gesamtfehler 6,6 %, bei $\frac{1}{10}$ -Belastung $6 + 6 = 12$ %.

Ferner gilt als Grenze für $i = \frac{J}{25}$ der Wert von $0,02J$, was auf i , die tatsächliche Belastung, bezogen, einen zulässigen Fehler von 50 % bedeutet.

Außerdem ist durch den Schlußpassus eine untere Grenze gezogen, welche für ganz kleine Zähler noch weitere Freiheiten zuläßt.

Die Garantien, welche die verschiedenen Zählerlieferanten ihren Abnehmern in bezug auf Meßgenauigkeit geben, sind allerdings meistens strenger, als die Verkehrsfehlergrenzen der Reichsanstalt, welche nirgends unter 6,6 % heruntergehen; die Fabrikanten suchen einander vielfach in Garantien zu überbieten. Immerhin sind allzuweit gehende Garantien mit großer Vorsicht aufzunehmen! Es muß auch berücksichtigt werden, daß die Verkehrsfehler für im Betriebe befindliche Zähler jeden Alters, die Garantien der Firmen aber für neue Zähler oder wenigstens für eine sehr begrenzte Zeit gelten, und daß nach dem Sinne der Vorschriften der Reichsanstalt auf neue Zähler die strengeren Bedingungen der Beglaubigungsfehlergrenzen Anwendung finden, welche nur die Hälfte der Verkehrsfehlergrenzen betragen. Am üblichsten ist es in der Praxis, von $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{20}$ -Belastung aufwärts eine Genauigkeit von 2 bis 4 % zu garantieren. Unterhalb $\frac{1}{20}$ -Belastung pflegen Genauigkeitsgarantien weder gegeben noch verlangt zu werden, da bei so geringen Belastungen die prozentuale Genauigkeit, absolut genommen, sehr wenig bedeutet. Die Firmen geben ihre Garantien meistens auf die Dauer von 1 bis 2 Jahren. Die Lebensdauer, mit welcher man bei Zählern rechnen kann, beträgt natürlich weit mehr; die Elektrizitätswerke pflegen ihre Zähler mit einer Quote von 15 bis 20 % p. a. zu amortisieren, setzen also 5 bis 7jährige Lebensdauer voraus. Natürlich zeigen die meisten Zähler von Jahr zu Jahr weniger genau an, da sie der Abnutzung unterliegen, bzw. müssen durch Auswechslung abgenützter Teile wieder hergestellt werden.

2. Anlaufempfindlichkeit.

Sicheres Anlaufen des Zählers bei den geringsten praktisch vorkommenden Belastungen ist natürlich von großer Wichtigkeit, um

das Elektrizitätswerk vor Ausfall zu schützen. Offizielle Vorschriften über Anlaufsgrenzen nach Art der Fehlergrenzen bestehen in Deutschland nicht. In den österreichischen Vorschriften z. B. wird sicherer Anlauf für Zähler bis 3 Ampere bei 2%, über 3 Ampere bei 1½% der Vollbelastung verlangt. Die Fabrikanten der bekanntesten Motorzähler pflegen meistens Anlauf bei 1% der Vollbelastung, einige bei 2% zu garantieren. Bei einem für dreißig 16kerzige Glühlampen bemessenen Zähler, also einer nicht mehr ganz kleinen Installation, würde dies noch immer Registrierung schon bei Einschaltung der kleinsten praktischen Lichteinheit, die es gibt, nämlich einer 5kerzigen Glühlampe, verbürgen; bei größeren Installationen würden allerdings derartig kleine Belastungen nicht mehr gezählt werden. Hieraus hat sich die Tendenz entwickelt, in Lichtanlagen möglichst niedrige Zählergrößen zu verwenden. Tatsächlich gehört ja der Fall, daß eine Anlage in ganzer Ausdehnung in Betrieb ist, zu den Seltenheiten, und man wird für die meisten Fälle genügend Vorsorge getroffen haben, wenn man als Vollbelastung für den Zähler die Größe der halben oder zwei Drittel der Installation zugrunde legt. Ist dann die Anlage wirklich einmal vollständig eingeschaltet, so ist der Zähler allerdings überlastet, aber der Fall ist so selten, daß selbst ein ungenaues Registrieren des Zählers in solchem Falle auf der Jahresrechnung nicht viel bedeuten würde. Mit Rücksicht auf solche Fälle muß aber jedenfalls von dem Zähler

3. Überlastungsfähigkeit

Überlastung.

verlangt werden. Die Fabrikanten garantieren, daß vorübergehende Überlastungen bis zu 50% keine schädlichen Folgen für den Zähler haben, daß er vielmehr nach solcher Beanspruchung wieder mit der ursprünglichen Meßgenauigkeit registriert. Auch muß der Zähler Kurzschlüsse vertragen, wie sie in jeder Anlage auftreten können; zwar liegen die Sicherungen, welche bei Kurzschlüssen abschmelzen, meistens vor dem Zähler, aber auch wenn sie hinter dem Zähler angeordnet sind, darf auf keinen Fall eine Zerstörung des Zählers durch den Kurzschluß eintreten.

Bei Motoren und Bogenlampen beträgt die Anlaufstromstärke ein Vielfaches der normalen; es würden also in derartigen Anschlüssen sehr häufig große Überlastungen auftreten, wenn die Bemessung des Zählers nach der normalen Belastung erfolgen würde. Andererseits braucht aber auf Anlaufempfindlichkeit keine Rücksicht genommen zu werden, da sowohl bei Motoren, wie Bogenlampen wesentlich geringere Belastungen als die normale kaum auftreten. Infolgedessen

wählt man für derartige Anschlüsse gern größere Zähler, als der normalen Belastung entsprechen würde, je nach den speziellen Verhältnissen. Übrigens bringen die großen Stromschwankungen dieser Anlagen meistens beträchtliche Spannungsschwankungen mit sich, welche die Anwendung von Amperestundenzählern weniger geraten erscheinen lassen.

4. Leerlauf.

Über diesen Punkt sagt die Prüfordnung für elektrische Meß-Leerlauf.geräte unter § 13, 1b aus:

„Während einer Zeit, in welcher kein Verbrauch stattfindet, darf der Vorlauf oder Rücklauf des Zählers nicht mehr betragen, als einem halben Hundertstel seines oben bezeichneten Höchstverbrauches entspricht.“

Die Zählertechnik pflegt sogar darüber hinaus absolute Freiheit von Leerlauf zu garantieren. Leerlauf ist vielleicht von allen Mängeln, die ein Zähler zeigen kann, der für das Elektrizitätswerk bedenklichste, weil Registrierung des Zählers, ohne daß ein Verbrauch stattfindet, den Konsumenten mißtrauisch macht und zu unzähligen Reklamationen Veranlassung gibt. Der Wunsch, die gleichfalls wichtige Anlaufsempfindlichkeit der Zähler zu steigern, hat vielfach zu Hilfsvorrichtungen geführt, um dem Zähler künstlich ein unabhängig von der Belastung wirksames Anlaufmoment zu erteilen (z. B. die sog. „Anlaufsspule“ beim Motorzähler). Diese Vorrichtungen bleiben aber natürlich auch in Kraft, wenn der Zähler gar nicht belastet ist, und verleihen ihm dann eine gewisse Tendenz zum Leerlauf. Man muß also diese verschiedenen Momente bei Einregulierung des Zählers sehr genau gegeneinander abgleichen.

Für die vorgenannten Garantien über Meßgenauigkeit, Anlaufsempfindlichkeit und Abwesenheit von Leerlauf wird ferner

5. Unveränderlichkeit bei mechanischen Erschütterungen oder Spannungsabweichungen

beansprucht.

Erschütterungen können auftreten, wenn die Zähler an leichten Einfluß von Erschütterungen Wänden (Bretter- oder Rabitzwänden) montiert und Vibrationen durch vorbeifahrende Wagen, bewegte Maschinen usw. ausgesetzt sind.

Spannungsschwankungen, welche durch die wechselnde Belastung des Netzes hervorgerufen werden, können auch in dem besten und Spannungsabweichungen. Betriebe zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten in Höhe von 3 bis 5% nach oben oder unten, unter ungünstigen Verhältnissen allerdings noch viel höher, auftreten. Außerdem ist in keinem Elektri-

zitätswerke der Wert der Netzspannung an jeder Anschlußstelle genau gleich derjenigen in der Zentrale, sondern es bestehen lokale Unterschiede, welche bisweilen nicht unerheblich sind, je nach der Lage der Verbrauchsstelle zum Speisepunkte. Beim Wattstundenzähler geht der Faktor der erhöhten bzw. erniedrigten Spannung in die Registrierung ein, doch versteht sich dabei noch keineswegs von selbst, daß dies auch noch mit der ursprünglichen Meßgenauigkeit geschieht, und daß Leerlauf und Anlauf davon unberührt bleiben. Man verlangt daher von den Firmen zur Sicherheit eine Garantie, daß Spannungsschwankungen um 5 bis 10% keinerlei Änderungen mit sich bringen.

Für den Amperestundenzähler bedeuten Spannungsschwankungen keine Veränderung seiner Arbeitsbedingungen, weil der Spannungsfaktor bei der Registrierung nicht mitwirkt. Wenn der Zähler nun zur Registrierung in Wattstunden geeicht ist, bedeutet natürlich jede Spannungsänderung einen direkt proportionalen Fehler; geht die Spannung herunter, so zählt der Amperestundenzähler zu viel, geht sie herauf, in demselben Verhältnis zu wenig. Dieser Fehler liegt im Prinzip des Zählers und muß in Kauf genommen werden, soweit es sich dabei um zeitliche Änderungen der Netzspannung handelt. Dagegen hat man neuerdings Mittel und Wege gefunden, wenigstens diejenigen Fehler zu eliminieren, welche durch Verschiedenheiten der Netzspannung an den Verbrauchsstellen, also durch die lokalen Spannungsunterschiede, entstehen würden. Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft hat eine Reihe von Patenten genommen, um bei Amperestundenzählern mit Nebenschlußschaltung in einfacher Weise die Angaben eines, unter Voraussetzung einer bestimmten mittleren Spannung richtig in Kilowattstunden geeichten Zählers für eine andere mittlere Spannung nachträglich jederzeit einrichten zu können. Von diesen Patenten bezieht sich das D. R. P. 157527 vom 12. Dezember 1902 lediglich auf die Spezialkonstruktion des RA-Zählers der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, dagegen sind die beiden anderen Patente Nr. 146185 vom 30. August 1902 und Nr. 146209 vom 26. Februar 1903 ganz allgemein auf Amperestundenzähler mit Nebenschlußschaltung überhaupt anwendbar.

Eliminierung der Fehlerquelle lokaler Spannungsunterschiede

Ersteres Patent beruht darauf, daß neben dem Shuntwiderstand, in welchem das Spannungsfälle zum Betriebe des Zählers erzeugt wird, ein weiterer regulierbarer und plombierbarer Widerstand aus dünnem Draht von verhältnismäßig großer Ohmzahl in Parallelschaltung zu den Hauptstromklemmen angeordnet ist. Fig. 2 zeigt nach der Patentschrift, wie diese Einstellung praktisch ausgeführt werden kann. Der Widerstand w in Parallelschaltung zu dem Shuntwiderstand R

befindet sich, in verschiedene abgegliche Abteilungen geteilt, im eigentlichen Zähler und kann von außen mittels einer plombierbaren Schraube s geregelt werden, bis der Zähler die der neuen Spannung entsprechende Konstante angenommen hat. Im D. R. P. Nr. 146 209 sind noch einige andere Regelungsvorrichtungen angegeben. Fig. 3 zeigt einen zum Zähler c gehörigen Shuntwiderstand S , welchem drei Widerstände S_1 vorgeschaltet sind; in gleicher Weise, wie vorher, können diese der Reihe nach durch die abgebildete Schraube kurzgeschlossen werden, deren Kopf aus dem Zählergehäuse heraustritt und von außen gedreht wird. Durch diese Änderung des Shuntwiderstandes bewirkt man die gewünschte Modifizierung der Zählerkonstante. Fig. 4 zeigt ein ähnliches Verfahren mittels Verschiebung des Reiters R , welcher bei der Eichung des Zählers zur ersten Abgleichung des Shuntwiderstandes dient. Durch Drehen der Schraube B wird also die ursprüngliche Einregulierung entsprechend der veränderten Span-

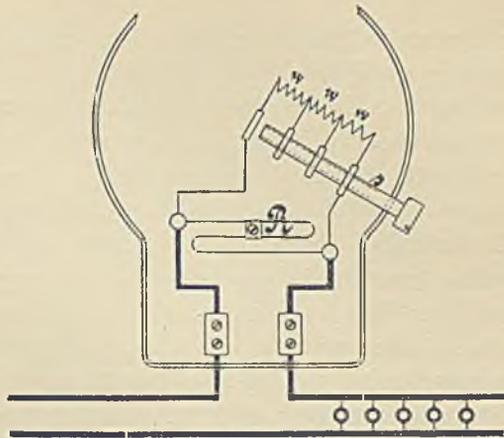


Fig. 2.

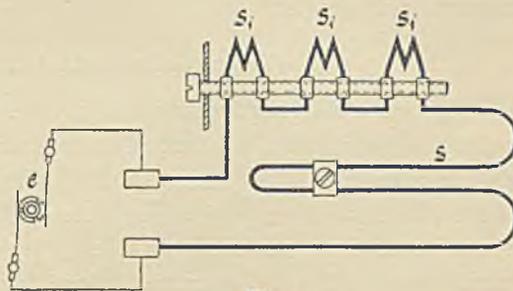


Fig. 3.

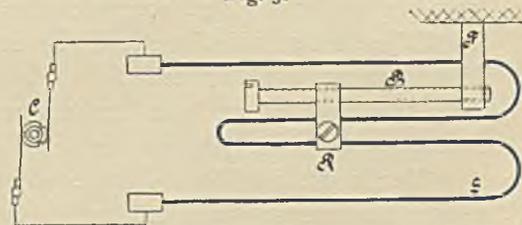


Fig. 4.

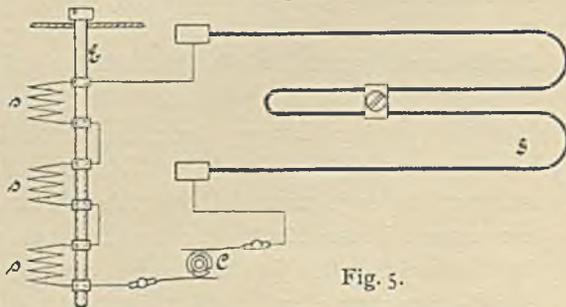


Fig. 5.

nung nachträglich korrigiert. Schließlich zeigt Fig. 5 die Einregulierung mit Hilfe eines im Teilstromkreis angeordneten Widerstandes s , welcher dem Zähler selbst vorgeschaltet ist und mittels einer Schraube E in derselben Weise eingestellt wird, wie der Nebenschlußwiderstand in Fig. 2. Bei all diesen Ausführungen kann durch Anbringung eines Zeigers nebst Skala die Drehung der Einstellschraube, die auch einen Zeiger tragen kann, für die verschiedenen Spannungen genau festgelegt, und die jeweils geltende Spannung abgelesen werden. Besonderer Wert wird in den zitierten Patentschriften darauf gelegt, daß die Regulierung zwar von außen zugänglich sei, aber doch plombiert werden kann, so daß also der Zähler von dem Beamten, der die Einstellung besorgt, nicht erst geöffnet und seine Abdichtung lädiert zu werden braucht, aber doch gegen etwaige Eingriffe des Konsumenten gesichert ist.

6. Eigenverbrauch des Zählers.

Eigen-
verbrauch.

Je mehr die Elektrizitätswerke im Verfolg einer modernen Tarifpolitik dahin geführt werden, Kleinkonsumenten heranzuziehen, die als einzelne nur eine kleine jährliche Stromrechnung haben, aber durch ihre Anzahl eine erhebliche gleichmäßige Belastung der Zentrale garantieren, desto wichtiger wird es, die festen Ausgaben des Elektrizitätswerkes für die einzelne Anlage herabzumindern. Zu diesen Ausgaben gehört der Eigenverbrauch der Zähler, welcher, weil durch den Zähler selbst nicht registrierbar, zu Lasten des Werkes geht. Beim Wattstundenzähler findet der Verbrauch im Spannungs- und Hauptstromkreise statt; beim Amperestundenzähler, wo kein Spannungskreis existiert, gibt es nur den Verlust im Hauptstromkreise.

Verbrauch
im
Spannungs-
kreise.

Der konstante Wattverbrauch des Spannungskreises steht in keinem bestimmten Verhältnis zu dem Konsum, sondern läuft ununterbrochen in gleicher Höhe fort, unabhängig davon, ob und wie stark die Anlage belastet ist. Man hat zwar auch Versuche gemacht, den Spannungsstromkreis bei unbelastetem Zähler geöffnet zu lassen und erst durch den Betriebsstrom selbst zu schließen, doch sind diese Methoden an der Unzuverlässigkeit der Schließung gescheitert; zum mindesten würde der Anlauf des Zählers dadurch außerordentlich erschwert, da er ja nicht früher erfolgen kann, als bis die Stromstärke zur automatischen Betätigung des Hilfsschalters ausreicht.

Die Größe des Verbrauches im Spannungskreise ist proportional der Netzspannung und beträgt jetzt bei guten Motor- und Pendelzählern mindestens ca. 1 Watt pro 100 Volt, bei vielen bekannten Systemen sogar 2 bis 3 Watt, während er früher, bevor man auf

geringen Eigenverbrauch Wert legte, noch erheblich größer war. Für ein Netz von 220 Volt folgt daraus, wenn wir einen mittleren Wert von 2 Watt zugrunde legen, ein Effektverlust von 4,4 Watt oder, auf 1 Jahr bezogen, 38,5 Kilowattstunden. Nehmen wir als ungefähre Selbstkosten des Stromes rd. 10 Pfg. pro Kilowattstunde an, so kostet der Eigenverbrauch jedes Wattstundenzählers das Elektrizitätswerk jährlich rd. 4 Mk. Diese feste Ausgabe des Elektrizitätswerkes spielt natürlich gar keine Rolle, wenn es sich um einen Großkonsumenten handelt, wohingegen sie sehr wohl ins Gewicht fällt, wenn der Konsument nur eine Jahresrechnung von 40 bis 50 Mk. hat. Könnte man den Konsumenten veranlassen, zu Zeiten, wo er elektrisches Licht oder Kraft nicht benutzt, auch den Hauptschalter der Installation, welcher gewöhnlich vor dem Zähler liegt, auszuschalten, so würde dieser Betrag allerdings wesentlich herabgemindert werden, weil der Hauptschalter auch die Spannung vom Zähler abschaltet; indessen kann man hierauf natürlich nicht rechnen.

Anders verhält sich der Verlust im Hauptstromkreise, der nur auftritt, wenn Belastung vorhanden, und dann stets dem Werte der jeweiligen Belastung proportional ist. Betrachten wir den Eigenverbrauch eines Amperestundenzählers mit Shuntschaltung. Der Spannungsverlust bei Volibelastung beträgt 1 Volt, was bezogen auf die Netzspannung von 220 Volt nur 0,45% ausmacht; in demselben prozentualen Verhältnis stehen natürlich auch die Effektverluste in Watt. Ist die Belastung der Anlage gering, so ist es auch der Eigenverbrauch des Zählers und umgekehrt, während der Nebenschlußverbrauch des Wattstundenzählers, wie erwähnt, unabhängig von der Belastung fortgeht.

Verbrauch
im Haupt-
stromkreise.

Die Bedingung eines möglichst geringen Eigenverbrauches ist also für den Amperestundenzähler dadurch zu erfüllen, daß der Spannungsabfall im Shuntwiderstand oder, wenn es sich um einen Amperestundenzähler mit Hauptstromschaltung handelt, die Klemmenspannung des Zählers selbst durch geeignete Konstruktion möglichst niedrig gehalten wird; 1 bis 1,5 Volt bei Vollbelastung ist für 110 Volt Netzspannung, 2 Volt für 220 Volt Netzspannung, schon als obere Grenze anzusehen.

Amperestunden-
zähler.

Jedenfalls hat durch seinen geringen Eigenverbrauch der Amperestundenzähler, und damit auch der elektrolytische Zähler, vor jedem Wattstundenzähler einen großen Vorzug voraus, welcher seine Schwäche, die Unempfindlichkeit gegen Spannungsänderungen, in vielen Fällen wett macht. Beide Forderungen gleichzeitig sind unvereinbar, denn man kann einen Einfluß der Spannung auf das Meß-

resultat nur erzielen, wenn man die Spannung selbst im Zähler wirken läßt; dann aber ist der permanente Wattverbrauch nicht zu vermeiden. So gibt z. B. ein Patent der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, D. R. P. Nr. 146212 vom 7. Februar 1903, „Verfahren zur Messung des Verbrauches elektrischer Energie“, einen Weg an, um Amperestundenzähler „spannungsempfindlich“ zu machen, indem die Spannungsänderung als Korrektionsglied der unter Annahme einer bestimmten Grundspannung in Kilowattstunden erfolgenden Messung eingeführt wird. Aber auch hierbei muß man einen ständig geschlossenen Spannungsstromkreis, also permanenten Wattverbrauch, in Kauf nehmen. Ob es daher verlohnt, den Amperestundenzähler in dieser Richtung weiter auszubilden, erscheint fraglich.

C. Die elektrochemischen Bedingungen.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich der elektrolytische Zähler den oben aufgezählten Anforderungen der Praxis gegenüber verhält.

Allgemeines.

Der elektrolytische Zähler ist in seiner einfachsten Form eine Zersetzungszelle, bestehend aus zwei Elektroden und dem Elektrolyten. Wird ein Strom durch die Zelle hindurchgeschickt, so scheiden sich an den Elektroden Zersetzungsprodukte ab; bei diesem Prozeß treten alle die Erscheinungen ins Spiel, welche in der Theorie der Elektrolyse behandelt werden, wie Sekundärreaktionen, Polarisation, Ionenwanderung usw., und üben, wenn wir die Zersetzungszelle als Zähler ansehen, ihren Einfluß auf die Meßgenauigkeit, Anlaufempfindlichkeit usw. aus. Dieser Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Elektrolyse und den einzelnen Zählereigenschaften soll im folgenden besprochen werden.

Das
Faradaysche
Gesetz.

Das Meßprinzip des elektrolytischen Zählers, die elektrolytische Zersetzung, verläuft quantitativ nach dem Faradayschen Gesetze, welches bekanntlich bestimmt, daß die Gewichtsmengen der Zersetzungsprodukte oder des zersetzten Elektrolyten proportional sind den durch die Zelle geschickten Elektrizitätsmengen. Je 96 540 Coulomb (genannt 1F) bewirken Zersetzung oder Abscheidung eines Gramm-äquivalentes, worunter die Chemie eine dem Atom- bzw. Molekulargewicht gleiche Anzahl von Grammen, geteilt durch die Wertigkeitsziffer (Valenz), versteht. Umgekehrt ausgedrückt, hat die von einem Strom = 1 Ampere abgeschiedene bzw. zersetzte Gewichtsmenge für jeden Stoff einen konstanten Wert, wie in nachstehender Tabelle für die praktisch wichtigsten Beispiele zu ersehen ist.

Tabelle I.

Der Strom 1 Ampere zersetzt oder scheidet aus:

	in 1 sec	in 1 min	in 1 h
mg Kupfer (zweiwertig)	0,3284	19,70	1182
mg Zink	0,3386	20,32	1219
mg Silber	1,118	67,08	4025
mg Quecksilber { (einwertig)	2,070	124,20	7452
{ (zweiwertig)	1,035	62,10	3726
mg Wasser	0,0933	5,60	335,9
ccm Knallgas (von 0° und 760 mm)	0,1740	10,44	626

Elemente, welche in verschiedenen Verbindungsstufen auftreten können, haben je nach ihrer Valenz, wie die Tabelle zeigt, auch ein verschiedenes „elektrochemisches Äquivalent“. Je größer dasselbe für einen Körper ist, d. h. je mehr die Einheit des Stromes abscheidet bzw. zersetzt, desto mehr tritt prozentual der Fehler bei der Ableseung, welcher absoluten Wert hat, zurück und desto empfindlicher ist vor allen Dingen auch die Registrierung selbst. So ist z. B. ein Voltameter mit einwertigem Quecksilber vom Äquivalent 2,07 dem Kupfervoltameter vom Äquivalent 0,3284 wesentlich überlegen, insbesondere wenn es auf die Messung kleiner Stromstärken ankommt. Ebenso wird man bei einem Element mit mehreren Verbindungsstufen von vornherein gern diejenige Stufe bevorzugen, welche das höchste elektrochemische Äquivalent besitzt.

Die Genauigkeit, mit welcher für eine bestimmte Kette das Faradaysche Gesetz erfüllt ist, ist maßgebend für ihre Meßgenauigkeit als Zähler. Das Faradaysche Gesetz ist in demselben Umfang gültig, wie jedes andere Naturgesetz, d. h. insoweit nicht andere Einflüsse vorhanden sind, welche seine Wirkung beeinträchtigen. Es können z. B. Verunreinigungen im Elektrolyten enthalten sein, welche zur Abscheidung anderer Zersetzungsprodukte von abweichendem Gewicht führen; hat man einen Körper mit mehreren Verbindungsstufen, so kann der Strom bald die eine, bald die andere abscheiden, so daß keine bestimmten Verhältniszahlen erkennbar sind. Ferner kann zwar der elektrolytische Prozeß primär streng exakt verlaufen, aber daneben ein sekundärer Vorgang durch die chemische Reaktion der sich entladenden Ionen aufeinander, auf die Elektroden oder auf den Elektrolyten auftreten und infolgedessen der Zersetzungsprozeß qualitativ und quantitativ verändert werden. Im Gegensatz zu der strengen Allgemeingültigkeit des Faradayschen Gesetzes hängen alle sekundären Reaktionen von gewissen Bedingungen, wie Flüssig-



keitskonzentration, Temperatur und Stromdichte ab, welche bei der Konstruktion und Verwendung der elektrolytischen Zähler derartig gewählt werden müssen, daß die Störungen ein Minimum erreichen.

Die Exaktheit, mit welcher das Faradaysche Gesetz gilt, bestimmt die Meßgenauigkeit eines elektrolytischen Zählers vollständig nur bei Hauptstromschaltung, wo der durch die Zelle fließende Strom mit dem zu messenden Betriebsstrom identisch ist; selbst die kleine Schwächung, welche der Widerstand und die Polarisierung der elektrolytischen Zelle auf den Strom ausüben, kann hieran nichts ändern, weil sie ja auch wiederum den Betriebsstrom selbst trifft. In gleicher Weise ist bei Hauptstromschaltung der Anlauf des Zählers nicht an eine bestimmte untere Grenze gebunden, sondern erfolgt bei jeder noch so kleinen Stromstärke, weil Strom nicht durch die Verbrauchsvorrichtungen fließen kann, der nicht auch den Zähler passieren muß.

Ganz anders verhält sich dagegen der Amperestundenzähler in Nebenschlußschaltung. Da in diesem Falle der Zähler nicht vom Hauptstrom selbst, sondern nur von einem Zweigstrom durchflossen wird, so hängt die Meßgenauigkeit des Zählers außer von der Exaktheit des elektrolytischen Prozesses auch noch davon ab, bis zu welchem Grade der Zweigstrom dem Betriebsstrom proportional ist; jede Abweichung von der theoretisch verlangten Proportionalität bedeutet einen Meßfehler, welcher zu dem aus Ungenauigkeiten des Zersetzungsvorganges resultierenden noch addiert werden muß.

Bezeichnen wir den unverzweigten Betriebsstrom mit J , den Shuntwiderstand mit W , den Widerstand der elektrolytischen Zelle mit w , die in der Zelle auftretenden Spannungen (elektromotorische Kraft, Polarisierung) mit e und die durch den Widerstand und die Zelle fließenden Teilströme mit i_1 bzw. i_2 , so folgt aus dem Kirchhoffschen Gesetz

$$i_1 \cdot W = i_2 \cdot w + e;$$

da ferner:

$$J = i_1 + i_2,$$

erhält man

$$i_2 = \frac{J \cdot W - e}{W + w}$$

als Beziehung zwischen dem durch die Zelle fließenden Zweigstrom (sog. Meßstrom) und einem gegebenen Betriebsstrom.

Da der Shuntwiderstand W für diese Betrachtung als konstant angenommen werden kann, ist der Meßstrom eine Funktion von e und w . Aus dieser Formel folgen sofort die Bedingungen, unter welchen der Meßstrom i_2 , wie verlangt, dem Betriebsstrom J proportional sein kann. Es muß nämlich

1. der Ausdruck im Nenner konstant sein, d. h. der Widerstand w der Zelle darf sich nicht ändern; ferner muß
2. der ganze Ausdruck im Zähler dem Betriebsstrom J proportional sein.

Letzteres ist von vornherein erfüllt für $e = 0$, d. h. für eine unpolarisierbare Zelle ohne elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden; es trifft aber auch noch zu für eine polarisierbare Zelle, deren Polarisation proportional dem Betriebsstrom J ($e = J \cdot \text{konst.}$) oder auch proportional dem Meßstrom i_2 ($e = i_2 \cdot \text{konst.}$) ist, denn auch in letzterem Falle wäre

$$i_2 = \frac{J \cdot W - i_2 \cdot k}{W + w}, \text{ woraus } i_2 = J \cdot \frac{W}{k + W + w},$$

also Proportionalität folgt. Die Polarisation muß also dem polarisierenden Strome proportional sein.

Wir wollen nun untersuchen, ob und wieweit die elektrolytische Zelle mit diesen Bedingungen in Einklang steht bzw. durch welche Mittel sie dahin gebracht werden kann.

1. Einfluß des Zählerwiderstandes.

Die erste Bedingung schreibt absolute Konstanz des Zählerwiderstandes vor. Die Wichtigkeit strikter Erfüllung leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß der Zählerwiderstand w gegenüber dem Shuntwiderstand W außerordentlich groß ist, so daß letzterer gegen ihn fast verschwindet; der Meßstrom ist also annähernd dem Zählerwiderstand selbst umgekehrt proportional, d. h. jede Variation des Zählerwiderstandes ändert den Meßstrom nahezu im gleichen Verhältnis.

Einfluß des
Zähler-
wider-
standes.

Der Zählerwiderstand besteht im wesentlichen aus dem Leitungswiderstand des Elektrolyten, der abhängig ist von Temperatur und Konzentration der Lösung.

a) Abhängigkeit des Zählerwiderstandes von der Temperatur.

Das elektrische Leitvermögen wässriger Lösungen ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Nach Kohlrausch, Praktische Physik, Tabelle 26, beträgt die Zunahme Δk des Leitvermögens k auf je 1°C. in Prozenten je nach der Konzentration für wässrige Lösungen von

Abhängig-
keit von
der Tempe-
ratur.

Silbernitrat	2,1 bis 2,2 %
Zinksulfat	2,3 " 4,0 "
Kupfersulfat	2,2 " 2,3 "
Kalilauge	1,9 " 2,7 "

Diese Änderungen erscheinen ganz enorm, wenn man berücksichtigt, daß die Temperaturdifferenzen, welchen Zähler im praktischen Betriebe infolge der Schwankungen der Jahreszeiten oder durch die eigene Stromwärme unterworfen sind, leicht 30° und mehr betragen, also das 30fache obiger Zahlen ausmachen können. Man muß daher in der Lage sein, die aus Temperaturänderungen resultierenden Widerstandsänderungen der Zähler zu eliminieren, wenn man überhaupt einen brauchbaren elektrolytischen Zähler möglich machen will.

Beseitigung
des Temperaturfehlers.

Als erster Schritt auf diesem Wege ist eine Einrichtung zu erwähnen, welche zwar nicht ausreicht, um die Änderungen des Zählerwiderstandes unmöglich zu machen, aber doch wenigstens den Einfluß des Klimas begrenzt, insbesondere das Auftreten allzu niedriger Temperaturen in der Zelle verhindert. Dies gelingt nach einem Vorschlag Edisons, indem man im Zählergehäuse eine Glühlampe in besonderem Stromkreise anbringt und letzteren durch einen Thermostaten kontrolliert. Die Einrichtung ist z. B. im D. R. P. Nr. 105979 vom 30. August 1898 erwähnt und in Fig. 44, S. 102 des Buches, enthalten. Die Glühlampe tritt nur in Tätigkeit, wenn die Temperatur außerordentlich niedrig wird, und verhindert jedenfalls wirksam das Einfrieren der Lösung. Obwohl kein Patentschutz darauf ruht, hat sich die Einrichtung nicht eingebürgert, wahrscheinlich weil der Gefahr des Einfrierens am sichersten durch Montage an frostfreien Orten vorgebeugt wird, und die Erfindung darüber hinaus nicht viel leistet.

An Stelle der Glühlampe verwendete übrigens Edison nach D. R. P. Nr. 20823 vom 15. August 1881 zuerst einen Heizwiderstand, der in gleicher Weise durch eine Breguetsche Spirale kontrolliert wurde. Die Einrichtung ist aus Fig. 6 zu ersehen, wo *E* den Heizwiderstand, *G* die Temperaturfeder darstellt. Durch Verstellen der Kontaktschraube wird die Temperatur eingestellt.

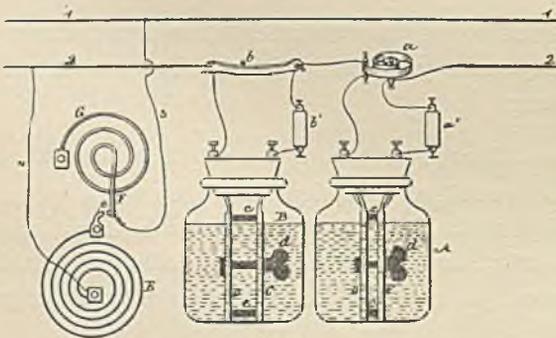


Fig. 6.

Kompensations-
spule
von Edison.

Einen vollkommeneren Weg zur vollständigen Eliminierung der durch Temperaturschwankungen bewirkten Widerstandsänderungen hat ebenfalls Edison angegeben. Ausgehend davon, daß der Leitungs-

widerstand von Elektrolyten bei Temperaturerhöhung abnimmt, der Leitungswiderstand von Metallen dagegen zunimmt, erfand er die sogenannte „Kompensationsspule“, welche im D. R. P. Nr. 18671 vom 2. Juli 1881 beschrieben ist. Anspruch 1 dieser klassischen Patentschrift lautet: „die Kombination einer Zelle für elektrische Abscheidung mit einem Widerstand, dessen Vergrößerung die Widerstandsabnahme der Zelle kompensiert, wie beschrieben“, und ist für die elektrolytische Zählertechnik überhaupt grundlegend gewesen.

Als Material für den Kompensationswiderstand dient Kupfer, bei dem der Temperaturkoeffizient ca. 0,4%, oder Eisen, bei dem er ca. 0,5% beträgt. Man wendet vornehmlich Eisen an, wenn der Gesamtwiderstand der Kompensationsspule hoch sein soll, da der spezifische Widerstand (m/qmm) von Kupfer nur 0,0172 Ohm, von Eisen dagegen 0,09 bis 0,15 Ohm beträgt.

Die Berechnung der benötigten Ohmzahl wird in folgender Weise Berechnung derselben. vorgenommen:

Bezeichnen wir den Widerstand des Metalles allgemein mit r , seinen Wert bei einer bestimmten Temperatur t mit r_t , bzw. bei der Temperatur von 0° mit r_0 , dementsprechend den Widerstand der Flüssigkeit mit w , also bzw. w_t und w_0 , so ist die Bedingung, daß die Widerstandszunahme des Metalles die Widerstandsabnahme des Elektrolyten bei der Temperatur t kompensieren muß, ausgedrückt durch die Formel:

$$r_t - r_0 + w_t - w_0 = 0,$$

oder

$$1. \quad r_t - r_0 = w_0 - w_t.$$

Nun ist, wenn x den Temperaturkoeffizienten des Metalles, y den des Elektrolyten bedeutet,

$$2. \quad r_t = r_0(1 + xt), \quad 3. \quad w_t = w_0(1 - yt),$$

was in Gleichung 1 substituiert ergibt:

$$r_0(1 + xt) - r_0 = w_0 - w_0(1 - yt),$$

$$r_0 \cdot x = w_0 \cdot y,$$

$$\text{also} \quad r_0 = w_0 \frac{y}{x} \quad \text{bzw.} \quad r_t = w_0 \left(\frac{y}{x} + yt \right).$$

An Hand eines speziellen Falles ist die Berechnung die folgende:

Die Widerstandsänderung einer 15proz. Kupfersulfatlösung soll durch eine Widerstandsspule von Kupferdraht kompensiert werden.

Für 15proz. Lösung von Kupfersulfat beträgt der Temperaturkoeffizient etwa $2,1\% = 0,021$, für metallisches Kupfer etwa $0,4\% = 0,004$. Es wird also

$$r_0 = w_0 \cdot \frac{y}{x} = 5,25 w_0.$$

Der Wert des Kompensationswiderstandes muß also bei $0^{\circ} 5\frac{1}{4}$ mal so groß sein wie der des Elektrolytwiderstandes.

Sehr anschaulich kann diese Kompensation auch graphisch dargestellt werden, was in Fig. 7 nach Wright, allerdings für eine andere Elektrolytflüssigkeit (Quecksilbernitrat), zwischen den Temperaturgrenzen von 5 bis 30° , ausgeführt ist.

Vorstehende Kompensationsberechnung ergibt zunächst nur das Verhältnis der beiden Widerstände zueinander. Der Widerstand der Zelle ist nun durch ihre Konstruktion gewöhnlich von vornherein gegeben; unter Zuhilfenahme der obigen Verhältniszahl findet man

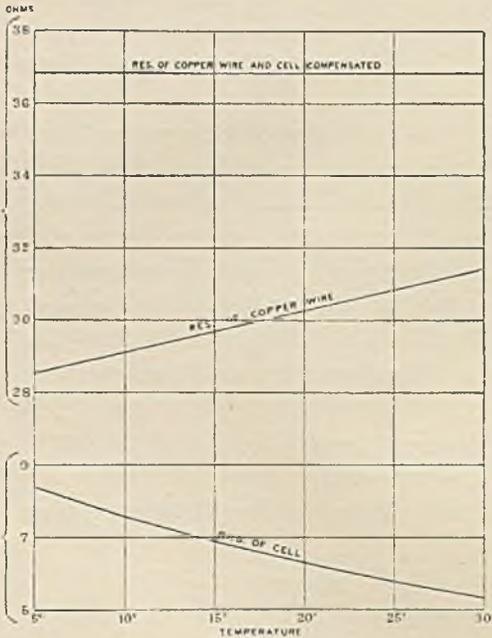


Fig. 7.

also daraus den absoluten Widerstand der Kompensationsspule. Beide Widerstände zusammen pflegen gewöhnlich noch nicht diejenige Ohmzahl zu ergeben, welche der Nebenschluß mit Rücksicht auf das Verhältnis zum

Shuntwiderstand besitzen muß, wenn der Meßstrom den für die Empfindlichkeit und Kapazität des Zählers zweckmäßigsten Wert erhalten soll. Was also noch am Gesamtwiderstand fehlt, wird auf eine besondere Spule aus einem Widerstandsmaterial ohne Temperaturkoeffizienten gewickelt.

Das Patent, durch welches die Edisonsche Erfindung

der Kompensationsspule geschützt war, ist seit dem Jahre 1896 erloschen, und da der elektrolytische Zähler ohne Kompensation als exaktes Meßinstrument undenkbar wäre, so hat eigentlich erst von da an die praktische Anwendung elektrolytischer Zähler in Nebenschlußschaltung allgemeiner werden können. Tatsächlich gibt es keine derartige Konstruktion, welche nicht von der Kompensationsspule in irgend einer Anordnung Gebrauch macht.

b) Abhängigkeit des Zählerwiderstandes von der Konzentration.

Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten hängt in erheblichem Grade auch von seiner Konzentration ab, wird also durch Konzentrations-

änderungen stark beeinflußt. Nun variiert aber die Konzentration eines Elektrolyten im Verlauf der Elektrolyse infolge der bekannten Vorgänge der Ionenwanderung, und zwar in der Weise, daß infolge der größeren Wanderungsgeschwindigkeit des Säureions die Flüssigkeit in der Nähe der Anode konzentriert, in der Nähe der Kathode verdünnt wird. Der Widerstand nimmt im allgemeinen innerhalb gewisser Grenzen mit der Konzentration ab. Die Lösung wird also an der Anode besser, an der Kathode schlechter leitend, und auch der Gesamtwiderstand bleibt hiervon nicht unbeeinflußt, da diese Änderungen sich niemals genau aufheben. Schreitet die Konzentrierung an der Anode zu weit fort, so wird die Anodenflüssigkeit wieder schlechter leitend, und wenn die Anreicherung der Lösung ihren Sättigungspunkt erreicht, kann es sogar eintreten, daß Salz aus der Lösung auskristallisiert und an der Anode einen kolossalen Übergangswiderstand hervorrufft, der bis zur Stromunterbrechung führen kann.

Diesen Gefahren der Konzentrationsänderung wirkt die Diffusion entgegen. Da sie aber im allgemeinen träger ist, als der Effekt der Ionenwanderung, so muß sie bei einem guten Zähler durch konstruktive Hilfsmittel unterstützt werden. Dies kann geschehen durch Bewegung des Elektrolyten; Mittel hierzu sind mechanische Rührvorrichtungen, mit Vorliebe aber die Anordnung der Anode oberhalb der Kathode, so daß die schwerere Anodenflüssigkeit nach der Kathode abfließt und dadurch automatische Durchmischung bewirkt. Es kann ferner durch Temperaturerhöhung bewirkt werden, welche den Ionen eine größere Beweglichkeit erteilt. Jedenfalls ist es nötig, derartige konstruktive Vorkehrungen zu treffen. Näheres hierüber findet man im konstruktiven Teil dieses Buches.

Beseitigung
des Kon-
zentra-
tions-
fehlers.

c) Zweckmäßigste Bemessung des Zählerwiderstandes.

Bei Ableitung der Formel für den Meßstrom war angenommen worden, daß in der Zählerabzweigung außer dem Widerstand der Zelle keine anderen Widerstände existieren; wie oben bereits erwähnt, benötigt man indessen noch die Kompensationsspule, sowie einen neutralen Drahtwiderstand. Faßt man diese beiden metallischen Widerstände unter der Benennung w' zusammen und führt sie in die obige Formel ein, so ändert sich dieselbe in

Bemessung
des Zähler-
wider-
standes.

$$i_2 = \frac{J \cdot W - c}{W + w + w'}$$

Wie bereits bemerkt, ist W immer verhältnismäßig klein gegen w . In dem Maße, wie nun w (des Elektrolyten) gegen w' (der Vor-

schaltung) zurücktritt, werden auch die Änderungen von w für den ganzen Ausdruck bedeutungsloser, d. h. man kann den Einfluß derselben auf die Meßgenauigkeit des Zählers um so weiter herabmindern, je geringer man den Zählerwiderstand im Verhältnis zu den Vorschaltwiderständen macht. Diesen Gedanken klar ausgesprochen zu haben, ist wiederum das Verdienst Edisons (vgl. Amerik. Patent Nr. 663015 vom 17. März 1898, insbesondere Anspruch 6 bis 8). Fig. 8, welche der Patentschrift entnommen ist, zeigt die Schaltung; es bedeutet 7 den Shuntwiderstand, 9 den Kompensationswiderstand

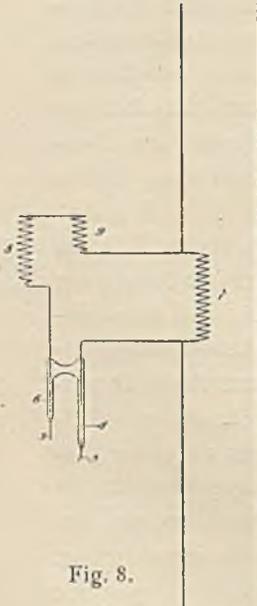


Fig. 8.

für Temperaturänderungen und 8 den großen Vorschaltwiderstand, welcher dazu dient, „jede Widerstandsänderung der Zelle, die von anderen Ursachen wie Temperaturschwankungen herrührt, unerheblich zu machen“. (Die übrigen Zahlen der Figur haben auf einen bestimmten Zähler Bezug.) In der Patentschrift gibt Edison als Beispiel eine Zelle, deren Widerstand sich als Funktion des jeweiligen Stromes zwischen den äußerst vorkommenden Belastungsgrenzen von 15 auf 6 Ohm ändert. Wäre gar kein metallischer Widerstand im Zählerkreise, so würden diese Schwankungen des Zellwiderstandes den Zähler unbrauchbar machen; kann man dagegen dem Zähler einen Widerstand von 1000 Ohm vorschalten, so macht die angenommene Widerstandsänderung nur noch eine Schwankung von weniger als 1% auf den Meßstrom aus. Natürlich ist dies ein extremer Fall; der Widerstand w' kann nicht beliebig hoch gemacht werden, weil die Empfindlichkeit des Zählers einen Mindestwert des Zählerstromes vorschreibt. Aber jedenfalls lehrt diese Betrachtung, daß der Konstrukteur eines elektrolytischen Nebenschlußzählers nach Möglichkeit bemüht sein soll, im Interesse hoher Genauigkeit den Zähler selbst möglichst widerstandsfrei zu bauen, um einen höheren äußeren Widerstand anwenden zu können.

2. Einfluß von Potentialdifferenzen.

Einfluß von
Potential-
differenzen
auf die
Meß-
genauigkeit.

Die zweite Bedingung für die Proportionalität des Nebenschlußzählers (vgl. S. 19) betrifft die in der Zelle auftretenden elektromotorischen Kräfte. Aus der Grundformel waren zwei Fälle abgeleitet worden, welche der Bedingung genügen; entweder darf in der Zelle überhaupt keine Potentialdifferenz auftreten, also weder von vorn-

herein eine elektromotorische Kraft existieren, noch eine Polarisation durch den Strom hervorgerufen werden, oder aber es muß, wenn schon eine Polarisation auftritt, der Wert derselben der Stromstärke proportional sein.

Keinesfalls ist also eine Ungleichheits-EMK zwischen den Elektroden zulässig. Man wird daher für einen Nebenschlußzähler nach Möglichkeit Kombinationen wählen, welche aus zwei Elektroden von physikalisch und chemisch gleichem Material bestehen, oder aber unvermeidliche Abweichungen wenigstens so gering wie möglich machen müssen.

Polarisation kann ziemlich vermieden werden, solange man sich auf die sog. „unpolarisierbaren Zellen“ beschränkt. Derartige Kombinationen sind: Elektroden aus Zinkamalgalam in Zinkvitriol-lösung; ferner annähernd ebenso Kupferelektroden in starker Kupfersulfatlösung. Solche Zellen sind offenbar als elektrolytische Zähler ganz besonders geeignet, wenn auch selten ganz frei von Polarisation.

Will man dagegen eine polarisierbare Zelle zum elektrolytischen Zähler machen, so hat man zunächst zu fragen, ob die Polarisation dem wirksamen Strom innerhalb der in Betracht kommenden Grenzen proportional ist. Allerdings ist solche Proportionalität selten in ausreichendem Maße verwirklicht, wie im folgenden Teil II gezeigt werden wird; von allen in Betracht kommenden Fällen trifft sie nur beim Zinkvoltmeter zu. Für die anderen Fälle sind aber einige Hilfsmittel angegeben worden, mit welchen man unzulässige Polarisationen wenigstens zu kompensieren gedachte. Hierher gehören zunächst zwei Vorschläge von Arthur Wright zur Kompensierung einer konstanten, mit dem Strom überhaupt nicht erheblich variierenden Gegenkraft. Der eine ist im Engl. Pat. Nr. 23315 vom Jahre 1899 beschrieben und beruht darauf, daß dem Zähler ein Element vorgeschaltet wird, dessen elektromotorische Kraft gleich und entgegengesetzt der zwischen den Zählerelektroden auftretenden elektromotorischen Kraft ist. Ein entsprechender Vorschlag ist übrigens auch von Sellon und Jackson im Engl. Pat. Nr. 5082 vom Jahre 1888 gemacht. Die Anordnung von Wright geht aus Fig. 9 hervor, in welcher 5 den Zähler, 6 die Hilfszelle darstellt. Allerdings haftet diesem Mittel ein großer Mangel an. Die Hilfszelle wird durch den Zählerstrom andauernd entladen, erschöpft sich also nach einer gewissen Zeit und muß regelmäßig revidiert bzw. erneuert werden. Um diesen Nachteil zu vermeiden, hat Wright im Engl. Pat. Nr. 23316 vom Jahre 1899 anstatt der Hilfszelle eine weniger empfindliche Kompensationskraft vorgeschlagen. Wie Fig. 10 zeigt, ist zwischen beiden Polen ein Widerstand 7 angeordnet

Ursprüngliche EMK.

Polarisation.

Kompensierung nach Wright.

und von einem Punkte 8 desselben die zur Kompensierung der in der Zelle auftretenden Potentialdifferenzen nötige Spannung abgezweigt. Diese Anordnung hat aber den offensichtlichen Nachteil eines hohen Wattverbrauches, dessen Abwesenheit ja gerade der Vorzug des Amperestundenzählers sein soll. Wenn man den Eigenverbrauch des Hilfswiderstandes 7 zu ca. 2 Watt annimmt, also nur dem Eigenverbrauch eines Wattstunden-Pendelzählers gleich werden läßt, so müßte der Widerstand 7 bei einer Netzspannung von 220 Volt einen

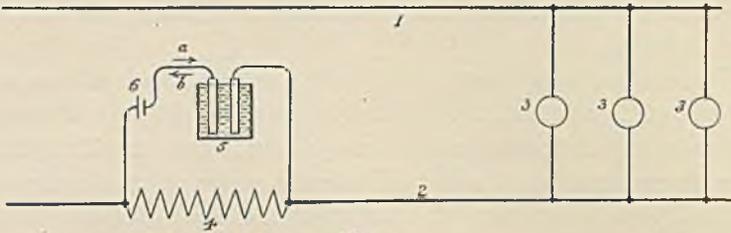


Fig. 9.

Wert von ca. 22000 Ohm haben; derjenige Teil von 7, welcher nun in den Zählerkreis eingeschaltet werden muß, um eine Polarisation = 1 Volt zu kompensieren, beträgt dann bereits 100 Ohm, d. i. mehr,

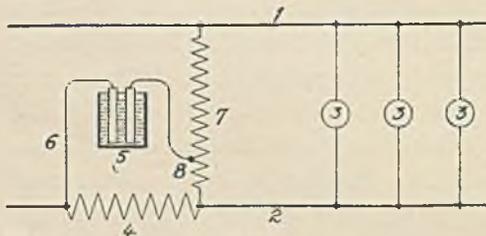


Fig. 10.

als der Zählerkreis mit Rücksicht auf die notwendige Empfindlichkeit gewöhnlich enthalten darf. Man müßte darum sogar noch einen höheren permanenten Wattverbrauch zulassen, als bei Wattstundenzählern üblich ist! Beiden

Vorschlägen von Wright haftet außerdem noch die praktische Schwierigkeit an, die Polarisation der Zelle durch die Hilfskraft mathematisch genau auszugleichen; wenn letztere auch nur um eine Kleinigkeit überwiegt, müßte man bereits befürchten, daß sie die Zersetzungsspannung der Zelle bei ruhendem Zähler überwinden und einen entgegengesetzt gerichteten Strom durch den Zähler einleiten könnte, dessen Kreis ja über den Shuntwiderstand geschlossen ist. Die Kompensationskraft könnte also, wenn sie nur etwas „überkompensiert“, schon einen „Rücklauf“ des Zählers veranlassen. Es erscheint unter solchen Umständen begreiflich, daß die Wrightschen Vorschläge keinen Eingang in die Praxis gefunden haben.

Ein anderer Vorschlag zur Kompensierung der Polarisation, auch der variablen, ist von John Busch, Pinneberg (Elektrizitätszählerfabrik) im D. R. P. Nr. 154855 vom 23. März 1904 angegeben

Kompensierung nach Busch.

Busch schaltet dem Zähler eine zweite Zersetzungszelle parallel, welche in derselben Weise wie der Zähler vom Strom durchflossen wird, aber ohne Zählwerk leer mitläuft. Die Schaltung ist aus Fig. 11 ersichtlich, welche der Patentschrift entnommen ist. Durch einen kleinen Kunstgriff wird die Wirkungsweise der Hilfszelle *E* bei dem von Busch zugrunde gelegten Beispiel eines Quecksilberzählers kontinuierlich gemacht, indem nämlich das durch den Strom übergeführte Quecksilber von dem Raum *F* in den Raum *G* transportiert wird, aber über die Kante *H* stets wieder zurückläuft; man erspart auf diese Weise eine besondere Bedienung der Hilfszelle. Durch den vorgeschalteten Widerstand *K*, sowie geeignete Wahl der Zellfüllung soll es möglich sein, etwaige, durch Polarisation verursachte Unproportionalitäten des Meßstromes empirisch auszugleichen. Man hat also nach Angabe des Erfinders mit der Hilfszelle einfach ein praktisches Mittel an der Hand, um die Stromverzweigung zwischen Shunt und Zelle so zu regulieren, daß man trotz Polarisation eine gute Proportionalität erhält. Die Einrichtung hat, soweit bekannt, noch keine Verwendung gefunden.

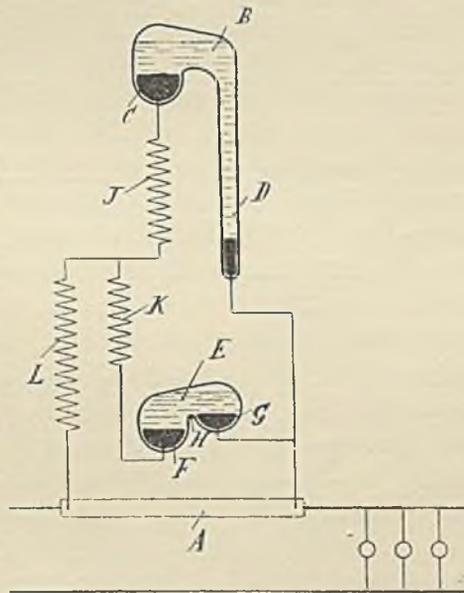


Fig. 11.

Zusammenfassend wird man sagen müssen, daß es eine radikale Beseitigung der aus Potentialdifferenzen in der Zelle resultierenden Störungen bisher nicht gibt. Es sind also mit Rücksicht auf Meßgenauigkeit nur diejenigen Kombinationen, welche von (nicht-proportionalen EMKK praktisch genügend frei sind, als Nebenschlußzähler verwendbar, alle anderen indessen nur für Hauptstromschaltung geeignet.

Übrigens sind etwaige elektromotorische Kräfte einer Zelle bei Nebenschlußschaltung nicht nur von Einfluß auf die Meßgenauigkeit, sondern bestimmen auch die Anlaufempfindlichkeit. Ein mit regelmäßiger elektrolytischer Zersetzung verbundener, dauernder Stromdurchgang erfolgt bekanntlich nicht von jeder noch so geringen an die Zelle gelegten Spannung an, sondern erst, nachdem die EMK, bzw. der Spannungsabfall im Shuntwiderstand eine bestimmte Höhe

Einfluß von Potentialdifferenzen auf Anlauf

erreicht hat, welche der „Zersetzungsspannung“ der betreffenden Zelle entspricht. Ist letztere erheblich, so ist die betreffende Kombination auch schon infolge der Verzögerung des Anlaufes als Nebenschlußzähler für die Praxis unverwendbar.

auf
Leerlauf

Auch Rücklauf des Zählers kann durch eine nach Aufhören des Betriebsstromes noch andauernde Polarisations-Gegenkraft verschuldet werden, sofern sie ausreicht, in dem über den Shuntwiderstand geschlossenen Kreise einen Polarisationsstrom einzuleiten, welcher den elektrolytischen Vorgang rückgängig zu machen strebt. Diese Gefahr für den Nebenschlußzähler hat wiederum Edison erkannt und sie nach D. R. P. Nr. 20823 vom 15. November 1881 dadurch

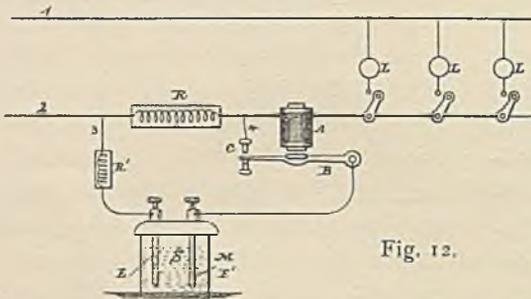


Fig. 12.

zu beseitigen versucht, daß er in den Zweigstromkreis ein elektromagnetisches Relais einbaute, welches vom Hauptstrom betätigt wird und Schließung des Zählerkreises nur dann bewirkt, wenn die Lei-

tung unter Strom steht (Fig. 12). Es ist also dieselbe Vorrichtung, welche gelegentlich zur Abschaltung des Nebenschlußverbrauches von Wattstundenzählern versucht wurde (s. S. 14), sich aber dafür nicht bewährt hat. Hier fällt zu ihren Ungunsten noch besonders ins Gewicht, daß der Relaiskontakt einen variablen Übergangswiderstand einführt, welcher bei der geringen Arbeitsspannung des Zählers natürlich noch in weit höherem Grade störend wirken muß, als bei der unter der vollen Netzspannung stehenden Nebenschlußspule eines Wattstundenzählers. Wer die Schwierigkeiten kennt, welche die bei Motor-Amperestundenzählern bisweilen auftretende Oxydation der Kollektorlamellen und die dadurch bewirkte Widerstandsänderung gerade wegen der geringen wirksamen Ankerspannung mit sich bringt, wird eine solche Einrichtung nicht ohne Not verwenden. Aus allen diesen Gründen wird man also erst recht zu dem Ergebnis kommen, daß Ketten mit elektromotorischen Kräften oder Polarisierungen möglichst ganz vermieden werden müssen, wenn der Zähler in Nebenschlußschaltung angewendet wird.

auf Eigen-
verbrauch.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Spannungsverhältnisse einer Zelle sowohl bei Hauptstrom- wie bei Nebenschlußschaltung den Eigenverbrauch des Zählers mitbestimmen. Für Hauptstromschaltung beträgt letzterer, wenn J den Betriebsstrom, w den Widerstand der Zelle und e die Potentialdifferenzen und Polarisationsspan-

nungen (beim Strome J), also die Summe aller ihrer elektromotorischen Kräfte bedeutet,

$$J^2 \cdot w' + J \cdot e,$$

oder in anderer Form $J(J \cdot w + e)$,

wo der Ausdruck in der Klammer die sog. „Klemmspannung“ ist.

Für den Nebenschlußzähler beträgt der Verbrauch in beiden Zweigen, wenn mit W der Shuntwiderstand, mit w' der Vorschalt-

widerstand der Zelle bezeichnet wird, $J \frac{W}{W + w + w'} [J(w + w') + e]$,

wo ebenfalls der Klammerausdruck die Klemmspannung des Zählers bedeutet.

Der Effektverbrauch wächst also überall mit den EMKK der Zelle, ebenso wie die Klemmspannung; mit Rücksicht hierauf ist es daher von Wichtigkeit, daß auch die höchste im Betriebe mögliche Polarisation nur gering ist.

Das Anwendungsgebiet des elektrolytischen Zählers, gleichgültig welcher Schaltung, erfährt, abgesehen von den ihm durch die vorausgegangenen Betrachtungen gezogenen Grenzen, noch einige bedeutsame Einschränkungen.

Beschränkungen der Anwendung elektrolytischer Zähler

Eine solche ergibt sich z. B. aus dem Fehlen eines elektrolytischen Zählers für Doppeltarif. Da dieser Tarif jetzt bei den Elektrizitätswerken in Aufnahme kommt, hat man so ziemlich alle Zähler-systeme durch konstruktive Abänderungen in Doppeltarifzähler umwandeln müssen. Aber gerade zu dem elektrolytischen Zähler ist keine entsprechende Konstruktion gefunden worden.*) Nur für den sogenannten Maximaltarif hat A. Wright einen „Höchstverbrauchs-messer“ angegeben, welcher in einfacher Weise mit elektrolytischen Zählern kombiniert werden kann. Ein Elektrizitätswerk mit eigentlichem Doppeltarif ist also, wenn es elektrolytische Zähler beibehalten will, wenigstens bis auf weiteres darauf angewiesen, zwei separate Zähler mit Kontaktuhr zu verwenden, was eine wesentliche Verteuerung gegenüber eigentlichen Doppeltarifzählern bedeutet.

bei Doppeltarif

Noch enger wird das Gebiet des elektrolytischen Zählers begrenzt durch die Tatsache, daß er ein reiner Gleichstromzähler ist und für Wechselstrom überhaupt nicht verwendet werden kann.

*) Felix Becker will nach D. R. P. Nr. 162468 vom 16. Juli 1904 einen elektrolytischen Doppeltarifzähler verwirklichen, indem er durch eine Kontaktuhr während der Sperrzeit einen Teil des Vorschaltwiderstandes vom Zählerkreise kurzschließt. Die Registrierung erfolgt dann während beider Tarifzeiten durch dasselbe Zählwerk, das mithin nicht nach elektrischen Einheiten, sondern nach Münzeinheiten geeicht sein muß (sog. Preiszähler); solche Eichung ist aber gesetzlich nicht zulässig. Abgesehen hiervon, würde auch ein derartiger Zähler beidemale verschiedene Genauigkeit besitzen.

in Wechsel-
stromnetzen.

Schon seine Eigenschaft als Amperestundenzähler würde ihm in Wechselstromnetzen nur ein sehr beschränktes Gebiet übrig lassen; denn der Amperestundenzähler registriert nur den Stromfaktor des Verbrauches, trägt also der Phasenverschiebung keine Rechnung und zählt auch den „wattlosen“ Strom mit. Ein Amperestundenzähler ist daher von vornherein für Wechselstrom nur bei absolut induktionsfreier Belastung, d. h. als reiner Glühlichtzähler, verwendbar.

Aber, abgesehen hiervon, ist das Meßprinzip des elektrolytischen Zählers überhaupt für Wechselstrom ungeeignet. Dies muß um so mehr betont werden, als der „elektrolytische Wechselstromzähler“ eine Erscheinung ist, welcher man in der Patentliteratur häufig begegnet (vgl. z. B. Ferranti und Alfred, D. R. P. Nr. 23737, „Neuerungen an Apparaten zur Messung elektrischen Stromes“; Lowrie, Hall und Kollé, D. R. P. Nr. 51132, „Neuerungen im Messen wechselnder elektrischer Ströme“; Elieson, D. R. P. Nr. 56092, sowie viele andere Patentschriften, in welchen ebenfalls auf die Anwendung der beschr. elektrolytischen Zähler für Wechselstromnetze Bezug genommen wird).

Es sei also ausdrücklich hervorgehoben, daß elektrolytische Wechselstromzähler nur auf dem Papier stehen und niemals ausgeführt werden können. Die Gründe hierfür, welche nachstehend auseinandergesetzt sind, überheben uns der Mühe, späterhin auf einzelne Konstruktionen dieser Gattung einzugehen.

Zunächst ist das Faradaysche Gesetz, auf dessen exakter Erfüllung der Gleichstromzähler basiert, auf Wechselstrom nicht übertragbar. Rein theoretisch betrachtet, müßte der Zersetzungseffekt, welchen die eine Welle des Wechselstromes hervorruft, durch die nachfolgende, entgegengesetzt gerichtete, radikal aufgehoben werden, also überhaupt keine elektrolytische Zersetzung zustande kommen. Praktisch findet eine solche trotzdem statt, doch lassen sich ihre quantitativen Verhältnisse nicht unter ein Gesetz bringen. Wenn nämlich die Polwechselzahl des Stromes nicht zu groß ist, also die Wellen nicht allzu rasch aufeinander folgen, findet, um eine populäre Anschauung zu gebrauchen, ein Teil der durch eine Welle hervorgerufenen Zersetzungsprodukte Zeit, aus der elektrochemischen Reaktionssphäre herauszugelangen, ehe der Prozeß durch die folgende Welle wieder rückgängig gemacht werden kann. Es ist klar, daß die quantitativen Verhältnisse von der Geschwindigkeit, der Polwechselzahl und der Größe der Reaktionssphäre, d. i. der Stromdichte, abhängen. Es kommt ferner hinzu, daß die Stromkurve selbst durch die „Polarisationskapazität“ der elektrolytischen Zelle stark verzerrt wird und eine Welle auf Kosten der anderen zunimmt. Auch diese Erscheinung hängt sehr stark von der Größe der Elektroden

ab, so daß man sogar durch Anwendung sehr hoher Stromdichte an einer Elektrode, und relativ geringer an der anderen eine von beiden Wellen praktisch unterdrücken kann. Der Versuch, durch diesen gleichgerichteten Strom den Wechselstromeffekt zu registrieren, scheidert daran, daß das Ventil nicht gleichmäßig dicht hält, sondern bei geringem Strom viel, bei starkem weniger durchläßt; er scheidert außerdem an dem variablen Übergangswiderstand der kleinen Elektrode, welcher zu großen Ungenauigkeiten Veranlassung gäbe.

Exakte Gesetze für den Vorgang sind noch nicht gefunden, überhaupt ist das ganze Gebiet der Wechselstromelektrolyse auch experimentell wenig bearbeitet. (Eine zusammenfassende Arbeit über den gegenwärtigen Stand und Literatur s. Elektrotechn. Zeitschr., 1906, Heft 9, S. 221.) Es fehlen also für die Konstantenbestimmung eines elektrolytischen Wechselstromzählers noch ausreichende Unterlagen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß unter der Einwirkung von Wechselstrom selbst Elektroden, welche sonst praktisch unlöslich sind, disintegriert werden (vgl. z. B. Haber, Technische Elektrochemie, 1898, Seite 538). Elektroden aus Blei, Platin, Kupfer u. a. werden durch Wechselströme aufgelockert und zu pulverförmigem Material umgebildet. Daraus ergibt sich, daß der elektrolytische Zähler auch apparativ für Wechselstrom unverwendbar ist.

Noch einen anderen Weg gäbe es, um den elektrolytischen Zähler wenigstens bei Shuntschaltung für Wechselstrom verwendbar zu machen, nämlich durch Einbau eines besonderen Umformers und Umwandlung des durch den Zähler fließenden Zweigstromes in Gleichstrom von proportionaler Stärke. Aber leider gibt es keinen geeigneten Umformer für diese Verhältnisse. Elektromagnetische Umformer sind zu teuer und der Aluminiumgleichrichter auf elektrochemischem Prinzip, den auch A. Wright im Engl. Pat. Nr. 5046 vom Jahre 1900 für diesen Zweck vorschlägt, funktioniert viel zu unsicher, um für die Zählertechnik brauchbar zu sein.

Das Anwendungsgebiet des elektrolytischen Zählers muß also lediglich auf Gleichstrom beschränkt bleiben. Dies ist ein Nachteil, der um so mehr ins Gewicht fällt, als für die Stromversorgung Wechsel- und Drehstrom eine stets wachsende Rolle spielen. Allenthalben sieht man jetzt große Überlandzentralen entstehen, welche auf Wechselstrom angewiesen sind und immer größere Gebiete mit Licht und Kraft versorgen; sogar vorhandene Gleichstromwerke werden absorbiert und stillgesetzt, wie in Deutschland das Beispiel des Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerkes, der Ruhrtalsperren-Gesellschaft u. a. zeigt.

Immerhin bieten, wenigstens im gegenwärtigen Moment, die Gleichstromzentralen noch ein weites Feld für die Zählertechnik.

Zweiter Teil.

Einteilung.

Als elektrochemische Prozesse, welche zur Grundlage von Zählerkonstruktionen gemacht oder vorgeschlagen worden sind, kommen in Betracht:

1. Kupfersalzelektrolyse zwischen Kupferelektroden (Kupfervoltameter);
2. Zinksalzelektrolyse zwischen Zinkelektroden (Zinkvoltameter);
3. Silbersalzelektrolyse zwischen Silberelektroden (Silbervoltameter);
4. Quecksilbersalzelektrolyse zwischen Quecksilberanode und Quecksilber- oder Platinkathode (Quecksilbervoltameter);
5. Wasserelektrolyse zwischen Platinelektroden, wenn der Elektrolyt angesäuert, zwischen Nickelelektroden, wenn alkalisch (Wasservoltameter).

Diese Prozesse sollen in der aufgeführten Reihenfolge einzeln besprochen und daraus die Eigenschaften der auf sie basierten Zählertypen abgeleitet werden.

Zunächst wird geprüft, in welchem Grade das Faradaysche Gesetz bei der betreffenden Elektrolyse erfüllt ist, und daraus die Meßgenauigkeit der Zählertype abgeleitet.

Ferner werden die Potentialdifferenzen der Zelle untersucht, sowohl diejenigen, welche zwischen den Elektroden von vornherein bestehen, als auch die durch Polarisierung der Elektroden oder Konzentrationsänderungen des Elektrolyten vom Strom hervorgebrachten; aus diesen Größen wird gefolgert, ob die Zelle in Nebenschlußschaltung verwendbar ist oder lediglich als Hauptstromzähler benutzt werden kann.

Schließlich interessieren zur Beurteilung sonstiger Eigenschaften des Zählers noch Angaben über den spezifischen Widerstand des Elektrolyten, sowie dessen Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur.

Es sei vorweg bemerkt, daß nicht alle diese Konstanten für die hier in Betracht kommenden Zellkombinationen in der Literatur enthalten sind. Es muß daher hier und da eine kleine Lücke bleiben, welche durch weiteren Ausbau der wissenschaftlichen elektrochemischen Messungen wohl in kurzer Zeit ausgefüllt werden dürfte.

Vielleicht dient sogar die Zusammenstellung in diesem Buche dazu, einige Anregung zu Arbeiten in dieser Richtung zu geben. Immerhin ist überall genügend Material vorhanden, um über die wichtigsten Punkte Aufschluß zu geben.

1. Kupfervoltmeter.

a) Elektrolytischer Prozeß.

Dasjenige Kupfersalz, welches für die Elektrolyse hauptsächlich in Betracht kommt, ist das Kupfersulfat, von der Formel CuSO_4 , in wässriger Lösung.

Über die Elektrolyse dieses Salzes, ihre qualitativen und quantitativen Verhältnisse, sind in neuerer Zeit mit den Mitteln der modernen Wissenschaft so vollständig erschöpfende Arbeiten von Förster, sowie von Richards geliefert worden, daß die Vorgänge im Kupfervoltmeter heute als völlig aufgeklärt gelten können. Da diese Untersuchungen zugleich die ganze frühere Literatur, welche über diesen Gegenstand existiert, einbezogen und kritisch verarbeitet haben, so braucht an dieser Stelle auf ältere Arbeiten nicht erst eingegangen zu werden; nur sei der Vollständigkeit halber nachstehend ein Nachweis der gesamten Literatur bis zum Erscheinen der genannten Arbeiten gegeben.

Kupfer-
sulfat.

Tabelle II.

Literatur
über seine
Elektrolyse.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
1882	Gore	Nature	25	473
1883	H. Hammerl	Elektrotech. Zeitschrift	4	501
1884	Rayleigh & Sidgwick	Philos. Transact.	175	458
1886	Shaw	Philos. Magazine (5)	23	138
1886	v. Hübl	Mitteilg. des k. k. militär- geograph. Instituts	6	51
1886	Gray	Phil. Mag. (5)	22	389
1888	do.	do.	25	179
1891	Vanni	Wied. Annalen	44	214
1893	F. Öttel	Chemiker-Zeitung	17	543, 577
1894	Schuster	Proc. Royal. Soc.	55	84
1894	Gannon	do.	55	66
1894	Chassy	Compt. Rend.	119	271
1894	U. Behn	Wied. Annalen	51	105
1895	Q. Majorana	Ber. d. D. Chem. Ges.	13	601
1896	W. Bolton	Ztschr. f. Elektrochemie	2	74, 93, 183
1897	C. Ullmann	do.	3	516

Die modernen klassischen Arbeiten über dies Thema sind:

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
1897	F. Förster u. O. Seidel	Ztschr. f. anorg. Chemie	14	106
1897	F. Förster	Ztschr. f. Elektrochemie	3	479, 493
1899	do.	do.	5	508
1900	Th. W. Richards, Collins u. Heimrod	Ztschr. f. phys. Chemie	32	321

Die Menge des durch elektrischen Strom niedergeschlagenen zweiwertigen Kupfers beträgt 31,72 g Cu auf eine Elektrizitätsmenge von 1 F, entsprechend einem elektrochemischen Äquivalent von 1,182 g Cu pro Ampere-Stunde.

Der elektrolytische Prozeß in reiner Kupfersulfatlösung leidet unter einer Nebenreaktion, welche ihren Sitz an der Kathode hat und die abgeschiedene Kupfermenge zu vermindern strebt, d. h. einen Minusfehler hervorruft. Die neuesten Forschungen haben diese schon früher konstatierte Tatsache folgendermaßen aufgeklärt:

Theorie des
Kathoden-
vorgangs.

Das Kupfersulfat CuSO_4 (Kuprisulfat) ist eine Verbindung des zweiwertigen Kupfers; es existiert aber außerdem noch ein einwertiges Kupfer, dessen Verbindungen Kuprosalze genannt werden, und in Lösung Kuproionen bilden. Das Kuprosulfat Cu_2SO_4 ist als fester Körper allerdings nicht existenzfähig, kann aber in Kuprisulfatlösung unter der Wirkung des elektrischen Stromes an der Kathode bei geeigneter Stromdichte entstehen. Der Strom entladet dann nämlich an der Kathode die Kupriionen nicht mehr vollständig unter gleichzeitiger Abscheidung von Metall, sondern verwandelt sie teilweise in Kuproionen, welche namentlich von der angesäuerten Lösung leicht aufgenommen werden, in Lösung bleiben, und dann an der Menge des abgeschiedenen Kupfers fehlen. Bei Stromdichten unter 0,01 Amp./qdm in konzentrierter Kupfersulfatlösung gelangt diese Sekundärreaktion bei gewöhnlicher Temperatur sogar ausschließlich zur Wirkung und es scheidet sich überhaupt kein Kupfer mehr an der Kathode ab. Mit zunehmender Stromdichte werden im Verhältnis immer weniger Kupriionen erzeugt, aber selbst bei sehr hohen Stromdichten hört dieser Vorgang nie ganz auf. Neben dieser elektrolytischen Bildung von Kuproionen kommt es auch, allerdings in geringerem Maße, vor, daß Spuren der Kupferelektroden sich rein chemisch im Kupfersulfat auflösen und alsdann in der Lösung ebenfalls als Kuproionen erscheinen.

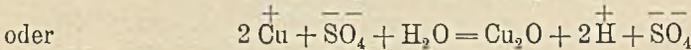
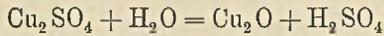
Folgerungen
daraus.

Temperaturerhöhung begünstigt diese Nebenreaktion außerordentlich; daher muß zur Erzielung höchster Genauigkeit der Elektrolyt so kalt wie möglich gehalten werden.

Hohe Konzentration ist gleichfalls fördernd für die Nebenreaktion, niedrige vermindert sie. Wollte man indessen so verdünnte Lösungen anwenden, bei welchen Kuproionen überhaupt nicht mehr entstehen, so gelangt man bereits zu einem Punkte, wo sich an der Kathode nicht mehr bloß Kupfer, sondern auch schon Wasserstoff mit ausscheidet; starke Verdünnung der Lösung ist also kein Mittel, um den Fehler zu vermeiden.

Wenn in der Lösung keine freie Säure vorhanden, also das Kupfersulfat vollständig neutral ist, tritt ein zweiter Vorgang ein:

Das Kuprosulfat erleidet infolge der beschränkten Aufnahmefähigkeit der Lösung für Kuproionen Hydrolyse, indem sich an der Kathode Kupferoxydul (oft in diamantglänzenden Kristallen) abscheidet, nach der Gleichung



Infolgedessen erhält man in neutraler Lösung leicht einen Plusfehler, welcher den aus dem ersten Vorgang resultierenden Minusfehler überdecken kann, und natürlich vermieden bleibt, wenn die Lösung genügend sauer ist.

Betrachten wir nunmehr diese Verhältnisse quantitativ:

α) Neutrale Lösung.

Wie vorstehend bemerkt, findet in neutraler Lösung neben Kupferfällung stets auch Oxydulabscheidung statt. Da das Oxydul Cu_2O schlechtere Leitfähigkeit als das metallische Kupfer besitzt, ruft sein Auftreten auf der Kathode ungleiche Verteilung der Stromlinien über die Kathodenfläche hervor, wodurch der Niederschlag ein eigentümliches, knospiges Aussehen annimmt. Durch diese Ungleichheiten wird wiederum die chemische und elektrolytische Bildung von Kuproionen weiter befördert. Eine vollkommen neutrale Lösung gibt daher schon bei mittleren Stromdichten merkliche Fehler, wie Tabelle III aus der Ztschr. f. Elektrochem. 3, S. 482, zeigt.

Neutrale
Kupfer-
sulfatlösung.

Tabelle III.

Elektrolyse neutraler Kupfersulfatlösung $\frac{1}{4}$ normal.

Stromdichte	Zeitdauer des Versuches	Berechnete Menge	Niedergeschlagene Menge	Fehler
1 Amp./qdm	1 $\frac{1}{4}$ Std.	1,1197 g	1,1129 g	+ 0,6%
0,5 „	7 „	2,0405 „	2,0190 „	+ 1,1 „
0,2 „	2 „	0,3033 „	0,2797 „	+ 8,5 „

Diese Fehler erscheinen namentlich recht erheblich im Vergleich mit angesäuerten Elektrolyten, wo z. B. bei Stromdichten von 0,5 Amp./qdm der Fehler im allgemeinen kleiner als 0,1% ist.

Einen noch tieferen Einblick in die Vorgänge neutraler Lösung gibt die folgende Zusammenstellung, welche der Försterschen Arbeit, Ztschr. f. anorg. Chem., Bd. 14, S. 114, entnommen ist und den Einfluß von Konzentrationsänderungen bei niedrigen Stromdichten erkennen läßt.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Konzentration des CuSO_4 , in Äquivalenten pro 1 l des Elektrolyten	Stromdichte in Amp./qdm	Cu_2O , im Niederschlag gefunden	Gesamt-niederschlag $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	Berechnete Menge	Fehler
21	2	0,030	0,2219	0,3006	0,1977	+52,0%
22	2	0,011	0,3094	0,3094 (kein Cu)	0,1748	+77,0 „
23	2	0,003	0,0752	0,0752 „	0,0539	+39,5 „
24	2	0,0012	0,0209	0,0209 „	0,0499	-58,1 „
29	0,25	0,030	0,1854	0,5842	0,5127	+13,9 „
30	0,25	0,011	0,1669	0,2189	0,1435	+52,5 „
31	0,25	0,003	0,1051	0,1051 „	0,0556	+89,0 „
32	0,25	0,0012	0,0217	0,0217 „	0,0232	-6,5 „
36	0,05	0,030	0,0545	0,4941	0,4836	+2,2 „
37	0,05	0,011	0,0714	0,2200	0,1926	+14,2 „
38	0,05	0,003	0,0625	0,0720	0,0485	+48,5 „
39	0,05	0,0012	0,0372	0,0372 „	0,0217	+71,4 „
44	0,01	0,003	0,0575	„	0,0403	+42,7 „
45	0,01	0,0012	0,0367	„	0,0225	+63,1 „

Versuchsdauer je 14 bis 22 Stunden.

Bei kleineren Konzentrationen, wo von vornherein relativ weniger Kuproionen entstehen, ist der Fehler für dieselbe Stromdichte im allgemeinen geringer (man vergleiche nur etwa Versuch 21 mit 29 und 36); aber, wie schon erwähnt, tritt schließlich leicht die Gefahr von Wasserstoffabscheidung ein, namentlich, wenn die Stromdichte höher wird; ferner haben verdünnte Lösungen den Nachteil hohen Widerstandes und entsprechend hoher Klemmspannung. Die Tabelle läßt deutlich erkennen, daß die Meßgenauigkeit eines mit neutraler Lösung arbeitenden Kupfervoltameters von den störenden Nebenreaktionen zu ungünstig beeinflusst wird. Neutrale Kupfersulfatlösung kann daher für elektrolytische Zähler nicht in Frage kommen.

β) Angesäuerte Lösung.

In saurer Lösung ist der elektrolytisch gebildete Kupferniederschlag frei von Kupferoxydul. Es ist also hier keine Tendenz zum Plusfehler vorhanden, sondern nur der durch partielle Reduktion („Halbentionisation“) des Kuprisalzes ohne Metallfällung bedingte Minusfehler.

Saure
Kupfer-
sulfatlösung.

Man fügt der Kupfersulfatlösung gewöhnlich ein bis mehrere Prozente freier Schwefelsäure hinzu, häufig macht man sie normal in bezug auf Säure. Zu starker Säuregehalt würde den Nachteil haben, daß die Anodenkonzentration, namentlich bei stärkeren Strömen, im Laufe der Elektrolyse zu hoch werden würde, woraus die verschiedensten Störungen resultieren können. Förster empfiehlt eine sowohl in bezug auf Kupfersulfat als auch auf freie Schwefelsäure etwa normale Lösung, d. h.

125 g kristall. Kupfervitriol und
50 g reine Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84)

in 1 l Elektrolytlösung.

Früher galt die Ansicht (vgl. Vanni, a. a. O.), daß ganz schwaches Ansäuern am zweckmäßigsten wäre. Doch haben die modernen Untersuchungen einwandfrei gezeigt, daß ganz geringer Säuregehalt gegenüber stärkerem keine Vorteile in bezug auf Meßgenauigkeit bietet, weshalb die bessere Leitfähigkeit den Ausschlag zugunsten höheren Säuregehaltes gibt. Als sehr zweckmäßig hat sich nach F. Oettels Vorgang (Chem.-Ztg. 17, S. 543 u. 577) ein gewisser Alkoholzusatz zum Elektrolyten erwiesen. Die sogenannte „Oettelsche Lösung“ enthält:

Oettelsche
Lösung.

150 g Kupfervitriol, 50 g konz. Schwefelsäure, 50 g Alkohol
auf 1000 g Wasser.

Bei höheren Stromdichten ist zwar kein außerhalb der Versuchsfehler liegender Unterschied in der Niederschlagsmenge zwischen Voltameter mit und ohne Alkoholzusatz nachweisbar, dagegen treten bei niederen Stromdichten merkliche Unterschiede hervor, wie folgende vergleichende Tabelle nach Förster (Ztschr. f. Elektrochem. 3, S. 495) zeigt.

Tabelle V.

Stromstärke	ND	Versuchszeit	Cu aus alkoholischem Elektrolyten	Cu aus alkoholfreiem Elektrolyten	Unterschied
0,56 Amp.	1,12 Amp./qdm	2 Std.	1,3274 g	1,3269 g	0,04 %
0,16 „	0,32 „	3 „	0,5548 „	0,5546 „	0,04 „
0,08 „	0,16 „	8 1/2 „	0,8030 „	0,8019 „	0,14 „
0,04 „	0,08 „	56 „	2,4507 „	2,4479 „	0,11 „

Bei Differenzen ist aber das alkoholhaltige Voltmeter als das genauere anzusehen, wie Oettel bewiesen hat (a. a. O.). Folgende Versuche von Förster (a. a. O., S. 495) sind mit dem alkoholischen Voltmeter angestellt.

Tabelle VI.

Stromstärke	ND	Zeit	Cu-Voltmeter	Cu berechnet, nach Ag-Voltmeter	Differenz	Prozentual
0,05 Amp.	0,39 Amp / qdm	5 Std.	0,2807	0,2808	— 0,0001	— 0,036 %
0,025 „	0,20 „	6 „	0,1626	0,1624	+ 0,0002	+ 0,123 „
0,01 „	0,8 „	14 „	0,1584	0,1593	— 0,0009	— 0,565 „
0,0054 „	0,4 „	17 „	0,1024	0,1029	— 0,0005	— 0,486 „
0,025 „	0,05 „	6 „	0,1578	0,1596	— 0,0018	— 1,13 „
0,005 „	0,04 „	14 „	0,0745	0,0777	— 0,0035	— 4,5 „
0,005 „	0,01 „	15 „	0,0756	0,0829	— 0,0073	— 8,81 „

Es lassen sich also durch das Kupfervoltmeter mit Alkoholzusatz selbst Stromstärken von nur einigen Hundertstel Ampere noch mit befriedigender Schärfe, und solche von 0,01 bis herab zu ca. 0,005 Ampere mit einem Fehler von etwa 0,5 % bestimmen; in der Tat eine Exaktheit, die für einen praktischen Zähler geradezu ideal genannt werden kann.

Die vorteilhafte Wirkung des Alkoholzusatzes ist theoretisch nicht ganz erklärt. Die von Oettel versuchte Erklärung ist nicht haltbar, andere Hypothesen siehe bei Förster, Ztschr. f. anorg. Chem., Bd. 14, S. 134, und Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem., Bd. 24, S. 560.

Sonstige Zusätze, die ebenso günstig wirken, sind nicht bekannt. Andere organische Substanzen sind eher nachteilig (s. Ztschr. f. Elektrochem. 5, S. 513). Auch anorganische Zusätze, wie Natriumsulfat, Kuprosalze usw. haben keinen Erfolg gebracht.

Luft-
abschluß.

Die Wissenschaft hat einen weiteren Weg gefunden, um die Genauigkeit des Kupfervoltmeters noch höher zu steigern, indem man dasselbe unter Luftabschluß arbeiten läßt. Denn reichlicher Luftsauerstoff, der das gebildete Kuprosalz immer wieder reduziert, verhindert, daß die Lösung an Kuproionen gesättigt wird. Förster hat daher durch Elektrolyse im Wasserstoffstrom auch bei untersten Grenzen sehr exakte Zahlen erhalten. Doch werden diese Bedingungen für die Praxis schwerlich geeignet sein, weshalb man sich auf die ohne solche Komplikationen erreichbare Genauigkeit beschränken sollte. Allerdings soll in der Konstruktion des Apparates nach Möglichkeit dem Luftzutritt entgegengewirkt werden.

Besonders schädlich ist Luftzutritt an den Stellen, wo die Elektrode aus der Flüssigkeit taucht, da sich hier besonders viele Kuproionen bilden und das in Kuprosalz lösliche Metall angreifen. Die Kathode wird daher am besten völlig in der Flüssigkeit versenkt.

Als obere Grenze für die Stromdichte ist etwa 2 Amp./qdm anzusehen in einer in bezug auf CuSO_4 und freie Schwefelsäure normalen Lösung. Wird der Elektrolyt systematisch und kräftig in Bewegung erhalten, was durch Rührwerke o. dgl. geschehen kann, so darf sogar das Doppelte dieses Wertes unbedenklich zugelassen werden. Andererseits wird man, wenn gar kein Flüssigkeitsaustausch im Innern der Zelle stattfindet, die Stromdichte möglichst niedriger halten müssen. Überschreitet man die zulässige Grenze, so fällt das Kupfer in poröser, pulveriger Form, unter Umständen auch als sogenanntes „schwarzes Kupfer“, aus und haftet nicht an der Kathode; gleichzeitig findet Wasserstoffabscheidung statt, natürlich auf Kosten des resultierenden Kupferniederschlages.

Strom-
dichte.

Je verdünnter die Kupferlösung, desto größer ist, wie schon bemerkt, die Gefahr der Wasserstoffabscheidung und desto niedriger folglich der Wert der maximal zulässigen Stromdichte. Aus diesem Grunde wählt man den Elektrolyten in bezug auf Kupfersulfat ziemlich konzentriert, wie z. B. nach Förster $\frac{1}{1}$ normal. Bei 20°C . bedeutet übrigens nach Landolt-Rimbach $1\frac{1}{2}$ normale Konzentration schon den Sättigungspunkt.

Konzen-
tration.

Fassen wir noch einmal die für die Praxis geltende Resultate für den Kathodenvorgang in saurer alkoholischer Kupfersulfatlösung zusammen, so sehen wir, daß 2 Amp./qdm die maximal zulässige Belastung bedeutet. Nun wird von einem praktischen Zähler verlangt, daß auch vorübergehende Überlastungen von ca. 50 % keine nachteiligen Folgen hinterlassen. Hierfür ist nur Garantie gegeben, wenn bei dieser Überlastung die Grenze von 2 Amp./qdm nicht überschritten wird; dann aber entspricht der Vollbelastung des Zählers nur noch eine Stromdichte von maximal ca. 1,3 Amp./qdm. Für die Meßgenauigkeit eines so arbeitenden Zählers ergibt sich auf Grund der Tabelle VI umstehende Kurve (Fig. 13). Die hinein punktierte Kurve der gesetzlichen Verkehrsfehler zeigt, daß auch noch bei niedrigen Belastungen das Kupfervoltmeter weit unterhalb der zulässigen Fehler bleibt.

Ebensogut wie die Gewichtszunahme der Kathode, könnte man auch den Gewichtsverlust der Anode zur Messung des Stromes verwerten. Indessen sind die elektrolytischen Erscheinungen an der Anode nicht weniger kompliziert als die der Kathode. An der Anode werden kathodisch gebildete Kuproionen durch die Strom-

Anoden-
vorgang.

wirkung reoxydiert und das Äquivalent dieser Arbeit geht für die Messung verloren. Außerdem ist eine weitere Fehlerquelle dadurch gegeben, daß bei elektrochemischer Auflösung selbst des reinsten Kupfers ein Pulver von gelockerten Kupferteilchen hinterbleibt. Schließlich ist der Anodenvorgang quantitativ nicht so gut erforscht. Alles Gründe genug, um sich auf den Kathodenvorgang zu beschränken.

Auch andere Kupfersalze außer dem Sulfat sind zum Gebrauch im Voltmeter herangezogen worden, ohne indessen praktische Bedeutung erlangt zu haben.

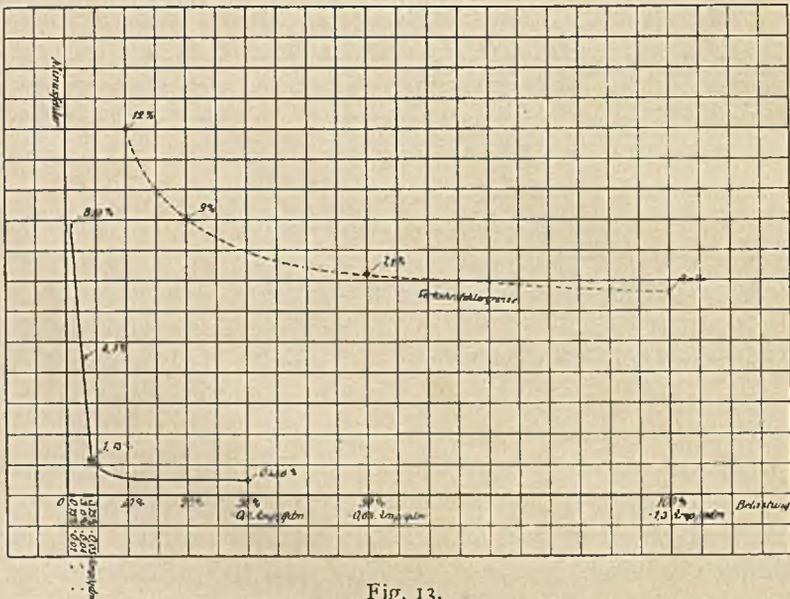


Fig. 13.

Kupfer-
nitrat.

Am besten scheint sich das Kupfernitrat zu bewähren, über dessen Anwendung im Voltmeter F. E. Beach gearbeitet hat (Am. Journal of Science, auch Electrician 31, S. 466f. [1893], sowie Elektrotech. Ztschr. 1894, S. 171, Referat). Zur Herstellung der richtigen Lösung wird folgendes Rezept angegeben:

Man löse möglichst reines Kupfernitrat in aq. dest. auf, lasse die Lösung kurze Zeit sieden, um die Luft auszutreiben, und halte sie in Gegenwart von blankem, metallischem Kupfer 1 bis 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 100° , um die Lösung vollständig zu neutralisieren, da sie sonst die Tendenz behält, Kupfer aufzulösen. Wenn sie zum Gebrauch fertig ist, soll sie eine Dichte von ca. 1,53 haben; man füge alsdann noch auf 100 ccm Nitrat einen Tropfen gesättigte Salmiaklösung hinzu, um die oxydierende Wirkung der

Lösung auf frisch niedergeschlagenes Kupfer zu verhindern. Das Gewicht des niedergeschlagenen Kupfers ist in weiten Grenzen, nach oben unbedenklich bis zu 25 Amp./qdm, von der Stromdichte unabhängig, desgleichen von der Temperatur zwischen 10 und 35° C. Die Genauigkeit ist der des Sulfatvoltameters gleichwertig. Näheres Eingehen auf diese Kombination erübrigt sich indessen, da sie praktisch nicht angewendet wird.

Vielversprechend sieht nächst dem die Verwendung von Kupferchlorür Cu_2Cl_2 aus, weil das Kupfer in dieser Verbindung einwertig ist, und daher aus ihr mit dem doppelten Äquivalent gegenüber Kupri-Salzlösungen ausfallen müßte. Auch die Eigenschaft von Kupferchlorürlösungen, an feuchter Luft in Chloridsalz überzugehen, würde ihre Verwendung nicht direkt ausschließen, da man die Zelle ja event. luftdicht abschließen könnte. Aber das Salz scheint doch auch sonst zu unbeständig zu sein. Versuche, welche F. Quincke über die Elektrolyse von Cu_2Cl_2 — allerdings in geschmolzenem Zustande — gemacht hat (s. Wied. Ann. 36, S. 270), zeigen infolge von Sekundärreaktionen nur sehr mangelhafte Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz.

Kupferchlorür.

Sonstige Kupfersalze kommen nicht in Betracht; es bleibt also für die Praxis die Kupfersulfatlösung als der eigentliche Elektrolyt bestehen.

b) Elektromotorische Kräfte.

Die Frage nach den in der Kombination $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ auftretenden Potentialdifferenzen liegt theoretisch äußerst einfach, da diese Zelle zu den „unpolarisierbaren Ketten“ rechnet. Ebensovienig wie von vornherein eine „Ungleichheits-EMK.“ zwischen den beiden Kupferelektroden vorhanden sein soll, darf auch durch die Elektrolyse eine erhebliche Polarisierung an den Elektroden entstehen. Im praktischen Betriebe können sich allerdings unter Umständen Potentialdifferenzen herausbilden, vornehmlich infolge Auftretens von Cu_2O (Kupferoxydul) oder „schwarzen“ Kupfers an der Kathode, ferner durch Oxydation an der Anode. Aber wenn alle Bedingungen so innegehalten werden, daß störungsfreier Gang der Elektrolyse möglich ist, können diese Abweichungen niemals erhebliche Werte annehmen.

Elektromotorische Kräfte.

Nicht dasselbe gilt von den durch Konzentrationsunterschiede infolge Ionenwanderung entstehenden Gegenkräften, die recht beträchtlich werden können. Moser (Wied. Ann., Bd. 3, S. 201) hat die elektromotorischen Kräfte einiger CuSO_4 -Konzentrationsketten gemessen, und Förster (a. a. O.) hat diese Angaben für andere er-

gänzt. Danach ist die E. M. K., welche bekanntlich allgemein nur von dem Verhältnis der Konzentration, nicht von ihrem Absolutwert abhängt, für die Ketten

$$\text{Cu} | n \text{CuSO}_4 | \frac{n}{10} \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,022 \text{ Volt,}$$

$$\text{Cu} | n \text{CuSO}_4 | \frac{n}{100} \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,035 \text{ ,,}$$

$$\text{Cu} | n \text{CuSO}_4 | \frac{n}{1000} \text{CuSO}_4 | \text{Cu} = 0,062 \text{ ,,}$$

Es muß also stots für genügenden Ausgleich der Konzentrationsunterschiede gesorgt werden, wenn größere Fehler vermieden bleiben sollen.

c) Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat ist nach Kohlrausch, Prakt. Physik, Tabelle 26, bei 18° in

5%iger Lösung $19,1 \times 10^7$,

10 „ „ $31,9 \times 10^7$,

15 „ „ $41,5 \times 10^7$,

ausgedrückt in reziproken Ohm.

Der Temperaturkoeffizient ist 2,2% pro 1° C. Die Leitfähigkeit von Lösungen, welche außerdem freie Schwefelsäure enthalten, ist natürlich noch größer; Messungen liegen darüber nicht vor.

2. Zinkvoltameter.

a) Elektrolytischer Prozeß.

Das elektrochemische Äquivalent des Zinks ist nicht mit so hoher Genauigkeit festgestellt, wie beispielsweise das des Kupfers, welchem es sehr nahe kommt. Es werden rund 32,7 g Zink auf 1 F (96540 Koulombs) niedergeschlagen, woraus pro Amperestunde ca. 1,219 g abgeschiedenes Zink folgt.

Immerhin existiert eine ganze Reihe von Untersuchungen, welche Licht auf die elektrolytische Zinkfällung und ihre Störungsquellen werfen.

Zinksulfat.

Von den Zinksalzen ist von jeher das Sulfat als das geeignetste ausgewählt worden. Ähnlich wie bei diesem liegen die Verhältnisse noch beim Chlorid, doch bietet letzteres keine Vorteile vor dem Sulfat. Der erste praktische elektrochemische Zähler — der „Edisonmeter“ — war ein Zinkvoltameter mit Zinkelektroden in Sulfatlösung; später ist man im allgemeinen von der Zinkzelle abgekommen, da man im Kupfervoltameter einen besseren Ersatz zu finden glaubte.

Bei der Elektrolyse von Zinksulfat zwischen Zinkelektroden ist sowohl der Gewichtsverlust der Anode als auch die Kathodenzunahme untersucht worden. Die Frage, welches von beiden der exaktere Vorgang ist, liegt heute noch nicht klar.

Die möglichen Fehlerquellen in ihrer Bedeutung für den Anoden- und Kathodenvorgang stellt folgende Tabelle dar:

Fehler-
quellen der
Elektrolyse
von
Zinksulfat.

Tabelle VII.

	Ursache des Fehlers	Vorzeichen des Fehlers in bezug auf:	
		Anode	Kathode
a)	{ Aufnahme von Sauerstoff durch Oxydation an der Oberfläche der Zinkplatten }	—	+
b)	{ Chemische Auflösung der Zinkplatten durch freie Säure }	+	—
c)	{ Abfallen unlöslicher Partikel (sog. Anoden- schlamm) von der Anodenoberfläche }	+
d)	Schwammbildung des Niederschlages	{ +, je nachdem die Schwammbildung von Oxydation oder Wasserstoffentwick- lung herrührt.

Über die Fehler sub a) und b), insofern sie als rein chemische Wirkungen betrachtet werden, liegen quantitative Versuche vor (J. E. Murray, Electrician, 1893, S. 125). Zinkplatten, sowohl solche mit elektrolytisch auf der Oberfläche niedergeschlagenem Metall, als auch mit polierter Oberfläche wurden 23 Stunden lang in neutrale bzw. angesäuerte Zinksulfatlösung gehängt und danach gewogen; hierbei ergab die neutrale Lösung eine mittlere Gewichtszunahme von $1,3 \times 10^{-6}$ g, die saure einen Verlust von 5×10^{-6} g.

Über den Kathodenvorgang haben gearbeitet:

Kathoden-
vorgang.

H. Danneel: „Versuche, die bei der elektrolytischen Trennung von Metallen ausgeschiedenen Metallmengen durch einen Elektrizitätszähler zu messen;“ (Ztschr. f. Elektrochem. 4, 1897, S. 153 bis 160) mit dem Untertitel: „Versuche über Zinkfällung mit löslichen und unlöslichen Anoden.“

Als Elektrolyt diente 10% ige neutrale $ZnSO_4$ -Lösung. Die Niederschläge wurden mit einem gleichzeitig eingeschalteten Kupfer-voltmeter verglichen. Die Zinkanode bestand aus vier Zinkstäben, welche mit Seide umwickelt waren, um event. Gewichtsverluste durch Abfallen von Anodenschlamm zu vermeiden. Bei verschiedenen Kathodenstromdichten ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle VIII.

ND _K in Amp./100 qcm	Kupfervoltmeter, Gewichtszunahme	Zinkniederschlag, daraus berechnet	Zinkniederschlag, gefunden	Fehler
1,0	1,6934 g	1,7452 g	1,7491 g	+ 0,23 ‰
1,5	2,1954 „	2,2625 „	2,2686 „	+ 0,27 „
1,8	2,9964 „	3,08803 „	3,0957 „	+ 0,25 „
1,95	2,1240 „	2,18895 „	2,1942 „	+ 0,24 „
2,2	5,1648 „	5,32274 „	5,3256 „	+ 0,05 „
2,5	—	—	zuletzt schwammig	—

Hierbei war der Niederschlag im allgemeinen sehr gut anhaftend und massiv.

Aus diesen Versuchen folgt, daß dem Kathodenvorgang ein kleiner Plusfehler bis zu $\frac{1}{4}$ ‰ anhaftet; nach Tabelle VII ist als dessen Ursache partielle Oxydation anzunehmen. Übrigens kannte schon Edison diesen Fehler (s. Electrical World 1890, S. 230) und erklärte ihn durch rein chemische Wirkung, weil er bei kleineren Oberflächen (großen Stromdichten) im Verhältnis geringer wird.

Bei Verwendung unlöslicher Anoden (Platin) zeigen sich übrigens nach Danneel größere Minusfehler, auch wird dann der Niederschlag, jedenfalls infolge lokaler Konzentrationsabnahme, rascher schwammig. Doch kommen derartige Kombinationen hier nicht in Betracht, da man im elektrolytischen Niederschlagszähler nur mit löslichen Anoden, welche die Konzentration unverändert lassen, arbeiten kann.

Ferner:

James Erskine Murray (Electrician, Bd. 31, 1893, S. 125ff., sowie Diskussion S. 159ff.).

Die Elektrolyse fand in einer durch Vorbehandlung mit Karbonat und Filtration absolut neutralisierten Zinksulfatlösung statt. Die Lösung war 30 ‰ ig (spez. Gew. 1,4). Auch diese Versuche ergaben einen kleinen Plusfehler, ebenso wie die vergleichsweise mit saurer Lösung angestellten.

Tabelle IX.

	ND _{qdm}	Zinkniederschlag berechnet (nach Cu-Voltmeter)	Zink gefunden	Fehler
Serie K (neutrale Lösung)	0,8	0,3580 g	0,3597	+ 0,49 ‰
	0,95	0,3585 „	0,3590	+ 0,14 „
	0,18	0,3583 „	0,3591	+ 0,22 „
Serie N (saure Lösung)	0,48	0,4538 g	0,4551	+ 0,29 ‰
	0,8	0,4545 „	0,4546	+ 0,02 „
	0,95	0,4545 „	0,4553	+ 0,17 „

Über den Anodenvorgang haben gearbeitet:

Anoden-
vorgang.

Gladstone und Hibbert (Journ. Chem. Soc. 1889, S. 443 bis 448).

Die aus 15 bis 20 % iger Zinksulfatlösung erhaltenen Niederschläge wurden einmal mit dem Silbervoltmeter, ein andermal mit dem Kupfervoltmeter verglichen; da erstere Methode wissenschaftlich wertvoller ist eine Auswahl ihrer Resultate in Tabelle X gegeben.

Tabelle X.

NDA/qdm	Aufgelöstes Zink berechnet (nach Ag-Voltmeter)	Zink in Lösung gefunden	Fehler
7,3	0,7759 g	0,7767	+ 0,1 %
15,9	0,7759 „	0,7758	± 0,0 „
4,4	0,934 ^I „	0,934 ^I	± 0,0 „
2,2	0,934 ^I „	0,9347	+ 0,06 „

Man ersieht daraus jedenfalls soviel, daß das Zinkvoltmeter auch bei außerordentlich hohen Stromdichten noch recht genau arbeitet; die Abweichungen sind teils, wie bei obenstehenden Experimenten, Plusfehler, teils aber auch, nach anderen Versuchen negativ.

Einige Angaben über die elektrolytische Abscheidung von Zink werden ferner in der Elektrochem. Ztschr. 5, 1898/99, S. 14 referiert, doch muß das Zitat der Originalarbeit (Electrical Review 1898, S. 70) irrig sein, da es a. a. O. nicht aufzufinden ist. Die Experimente geben starke Differenzen zwischen Anoden- und Kathodenäquivalent, scheinen indessen ziemlich roh und wenig beweisend zu sein.

Damit ist die Literatur erschöpft. Sie liefert das Resultat, daß, lediglich in Hinblick auf die Meßgenauigkeit beurteilt, das Zinkvoltmeter mit neutraler oder schwach saurer Lösung innerhalb weiter Grenzen von Temperatur, Konzentration, Stromdichte usw. zum elektrolytischen Zähler recht geeignet ist.

Eine Klippe für das Zinkvoltmeter ist aber der Zinkschwamm, nicht nur durch die mit seinem Auftreten zusammenhängenden Meßfehler, sondern vor allem, weil er leicht Kurzschlüsse zwischen den Elektroden erzeugt. Arbeiten von Mylius und Fromm (Ber. d. D. chem. Ges. 1894, 27, S. 630ff.), Förster (Ztschr. f. Elektrochem. 5, S. 16) u. a. (vgl. auch die Referate bei Borchers, Elektrometallurgie, S. 283) haben zur Aufklärung der Natur des Zinkschwammes beigetragen, ohne indessen ein Universalmittel gegen denselben angeben zu können. Die Untersuchungen führen im allgemeinen zu dem Resultat, daß die Gegenwart von freier Säure als Schutz gegen Schwamm zu empfehlen ist; dabei ist gleichzeitig Bewegung des

Zink-
schwamm-
bildung.

Elektrolyten notwendig, damit nicht an der Kathode lokale Neutralisierung eintritt. Alles, was ungleiche Verteilung der Stromlinien bewirken kann, muß sorgfältig vermieden werden. Aber auch Wasserstoffentwicklung, welche bei zu hohen Stromdichten auftreten kann, befördert die Schwammbildung. Das Entstehen des Zinkschwammes hängt danach von so vielen Faktoren ab, daß es zahlenmäßig gar nicht rubriziert werden kann. Wahrscheinlich ist der im Zinkschwamm liegende Unsicherheitsfaktor auch Ursache dafür geworden, daß die Zinkelektrolyse heutzutage für den elektrochemischen Elektrizitätszähler keine Rolle mehr spielt und vollkommen durch die zuverlässigere Kupferelektrolyse ersetzt ist.

b) Elektromotorische Kräfte.

Elektromotorische Kräfte.

Die Kombination $Zn|ZnSO_4|Zn$, in welcher das metallische Zink auch durch Zinkamalgame ersetzt werden kann, gilt im allgemeinen als die beste sog. unpolarisierbare Kombination, ebenso wie auch die Kette $Zn(\text{amalgam})|ZnCl_2|Zn(\text{amalgam})$. Dies hat schon E. Dubois-Reymond (1859) durch Messungen bewiesen. Nach anderen Untersuchungen an amalgamierten Zinkplatten in Lösungen von käuflichem Zinkvitriol (Patry, Pogg. Ann. Bd. 136, 1869, S. 495, siehe auch Auszug in Wiedemann, Elektrizität, 2, §1055) bestehen freilich doch geringe Anfangsdifferenzen und Polarisierungen, allerdings von verschwindender Größe.

Patry fand

$$e_n (\text{Ungleichheits-EMK}) = 0,00024 \text{ Volt,}$$

$$e_p (\text{EMK der Polarisation}) = 0,00018 \text{ „ ,}$$

und führte diese Kräfte auf das Vorhandensein von etwas freier Säure zurück. Hätte man nur Schwefelsäure als Elektrolyt, so erhielte man nämlich

$$e_n \dots \dots \dots 0,00052$$

$$e_p \dots \dots \dots 0,000312$$

Besondere Zahlenangaben sind über die Polarisation des Elektrolyten durch Konzentrationskräfte vorhanden, da die elektromotorischen Kräfte der Flüssigkeitsketten aus Zinksulfat durch Paschen (Wied. Ann. Bd. 41, 1890, S. 177) gemessen wurden. Er fand:

Tabelle XI.

Lösung I enthaltend in 100 ccm Wasser	Lösung II enthaltend in 100 ccm Wasser	EMK von II gegen I
50,6 g $ZnSO_4$	3,4 g $ZnSO_4$	0,0386 Volt
45,6 „ „	17,1 „ „	0,0183 „
17,1 „ „	5,8 „ „	0,0080 „

Ein Ausgleich dieser Konzentrationsunterschiede muß also im Zähler unbedingt herbeigeführt werden.

Dies alles sind Laboratoriumsmessungen; in der Praxis wird man unter Umständen mit höheren Werten zu rechnen haben. Genaue Angaben hierüber sind vom Edisonzähler her bekannt (siehe Jenks, *Electrical World* 1889, S. 8ff). Die Zelle besitzt danach eine fast viermal so große Ungleichheitsspannung, nämlich $e_u = 0,00085$ Volt. Bei Stromdurchgang tritt hierzu noch eine stetig mit dem Strom zunehmende Polarisation, deren Verlauf von der Belastung 0 bis Vollast nachstehende Kurve (Fig. 14) zeigt. Diese bezieht sich auf einen 20-Amperezähler mit 10%iger Lösung und amalgamierten Elektroden, aus dickem Blatzink gestanz. Die wirksame Spannung

Zahlen-
werte aus
der Praxis.

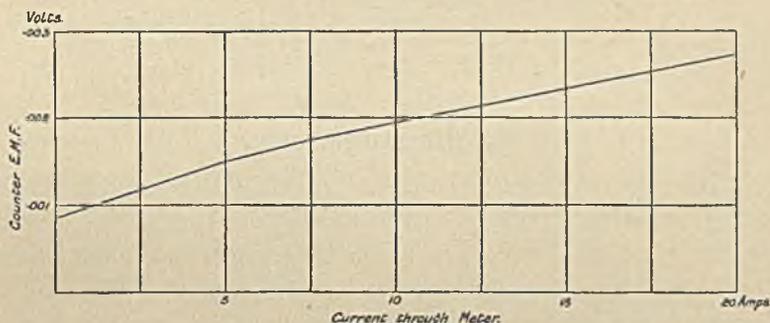


Fig. 14.

des Shunts beträgt beim Edisonzähler 0,4 Volt, demgegenüber die Summe der EMKK, $e_u + e_p = 0,0017$ bei Vollast, also ca. $\frac{3}{4}\%$, davon e_p allein ca. $0,4\%$. In Teil I, S. 19, wurde gezeigt, daß eine Gegenkraft im Nebenschlußzähler auf die Meßgenauigkeit ohne Einfluß ist, sofern ihr Wert der jeweiligen Stromstärke proportional angenommen werden kann. Da diese Bedingung nach Fig. 14 für die Polarisations-EMK e_p mit ziemlicher Genauigkeit erfüllt ist, so bleibt als die einzige Fehlerquelle die ursprüngliche konstante Ungleichheits-EMK übrig, die aber mit ihrem Werte von 0,00085 Volt bei Vollast nicht mehr als ca. $0,2\%$, bei Zehntelbelastung ca. 2% Fehler bedeutet, also die praktische Brauchbarkeit des Zinkvoltameters für Nebenschlußschaltung nicht in Frage stellt.

c) Leitfähigkeit.

Für die Leitfähigkeit der neutralen Zinksulfatlösung gibt Kohlrausch in seiner „Praktischen Physik“ umstehende Tabelle.

Leit-
fähigkeit.

Danach liegt das Maximum der Leitfähigkeit für diesen Elektrolyten bei einer Konzentration von $23,5\%$, und Edison traf also das

Richtige, wenn er sich schließlich bei seinem Zähler für diese Lösung entschied.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit steigt mit der Konzentration von 2,3 bis 4,0 %.

Tabelle XII.

Lösung, auf 100 g Wasser enthaltend wasserfreies $ZnSO_4$	Leitfähigkeit k bei 18°, in reziproken $\Omega \times 10^7$	Zunahme Δk der Leitfähigkeit auf 1°
5 %	19	2,3 %
10 „	32	2,3 „
15 „	42	2,3 „
20 „	46	2,4 „
25 „	47	2,6 „
30 „	44	3,0 „
35 „	35	4,0 „

3. Silbervoltmeter.

Das Silbervoltmeter, bestehend aus Silberelektroden in $AgNO_3$ -Lösung (vorteilhaft 20 % ig), ist von allen in Betracht kommenden Zersetzungszellen die am exaktesten arbeitende. Es findet deshalb Verwendung zur Reproduktion der Ampère-Normales (Eichung von Normalamperemetern), und damit mittelbar auch zur Eichung von Amperestundenzählern; Vorschriften für seine Anwendung sind in Deutschland von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, in England vom Board of Trade erlassen. Aber diese „Ureichung“ ist kein technischer Prozeß, sondern ein reiner Laboratoriumsversuch, ihre Beschreibung ist daher hier nicht am Platze.

In die Technik hat der Silbernitratzähler keinen Eingang gefunden, einmal weil das Material erheblich teurer ist als das von anderen Kombinationen, sodann aber hauptsächlich, weil das Silber zwar unter Laboratoriumsbedingungen die besten Resultate gibt, aber unter technischen Bedingungen, insbesondere bei variablen Stromdichten (unterhalb 0,5 und oberhalb 1,5 Amp./qdm) eine Struktur zeigt, die allzu leicht zu Betriebsstörungen Veranlassung gibt. Der Silberniederschlag besitzt nämlich keine glatte massive Struktur, sondern besteht aus schlecht haftenden Kristallgebilden und neigt zur Bildung von Nadeln und Dendriten, welche weiterhin, wenn sie während einer längeren Elektrolyse sich selbst überlassen werden, Äste ansetzen, dadurch den Widerstand zwischen den Elektroden verändern und sogar die Elektroden kurzschließen können. Offenbar haben diese Schwierigkeiten von der technischen Verwendung eines Voltameters mit Silber-

elektroden abgeschreckt; tatsächlich ist selbst von ernsthaften Versuchen damit nichts bekannt. Und doch besäße gerade ein Silberzähler manche bestechenden Eigenschaften. Er verbände größte Genauigkeit mit dem Vorzug hoher Empfindlichkeit, welche bedingt ist durch das verhältnismäßig große elektrochemische Äquivalent von 4,025 g pro Amperestunde.

Wenn daher auch an dieser Stelle von einer Besprechung des Silbervoltameters wegen seiner gegenwärtigen Bedeutungslosigkeit in der Technik abzusehen ist, so sei zur Erleichterung für künftige Arbeiten in dieser Richtung nachstehend wenigstens ein Literaturnachweis gegeben:

Tabelle XIII.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
1884	Rayleigh u. Sidgwick	Philos. Transact.	175	411
1886	F. Kohlrausch	Wied. Annalen	27	1
1886	Thomas Gray	Phil. Mag. (5)	22	389
1886	W. N. Shaw	do.	23	138
1892	Schuster u. Crossley	Proc. Roy. Soc., London	50	344
1894	U. Behn	Wied. Annalen	51	105
1895	Myers	do.	55	289
1897	Moulden u. Hering	Ztschr.f.Elektrotech.,Wien	4	125
1898	Patterson u. Guthe	Phys. Review	7	257
1898	K. Kahle	Ztschr.f.Instrumentenkde.	18	229, 267
1898	do.	Wied. Annalen	67	1
1900	Richards, Collins usw.	Ztschr. phys. Chemie	32	321
1900	Merril	Phys. Review	10	167
1904	G. van Dijk u. J. Kunst	Annalen d. Phys.	14	569

4. Quecksilbervoltmeter.

a) Elektrolytischer Prozeß.

Das Äquivalentgewicht des Quecksilbers (bezogen auf 0 = 16) beträgt nach den neuesten Atomgewichtsbestimmungen 200,3 in den Oxyd- bzw. 100,1 in den Oxydulsalzen, d. h. durch 1 F wird theoretisch in einem Quecksilbervoltmeter die Gewichtsmenge von 200,3 bzw. 100,1 g Quecksilber abgeschieden, je nachdem die Quecksilberionen des Elektrolyten ein- oder zweiwertig sind. Der Strom von 1 Ampere scheidet also in 1 Sekunde aus:

2,075 bzw. 1,037 mg Quecksilber,
mithin eine Amperestunde = 7,469 bzw. 3,735 g.

Das Äquivalent des einwertigen Quecksilbers steht nur demjenigen des (praktisch hier nicht in Betracht kommenden) Thallium

nach, übertrifft aber alle andern Äquivalente, so z. B. das des Silbers, des günstigsten unter allen bisher betrachteten, noch um 85,7 %.

Die Genauigkeit der Ablesung und die Empfindlichkeit der Registrierung ist daher beim Quecksilbervoltmeter mit Oxydulsalzlösung bei weitem am größten. Ein weiterer Vorteil des Quecksilbers ist, daß dieses Metall bedeutend leichter in reinem Zustand darzustellen ist, als etwa Kupfer oder Silber, und folglich bei seiner elektrochemischen Auflösung weniger Verunreinigungen in den Elektrolyten eingeschleppt werden. Was aber die Erfindertätigkeit besonders zum Quecksilberzähler gelockt hat, ist der flüssige Aggregatzustand des Quecksilbers, welcher die Ablesung der Niederschlagsmenge nach dem Volumen erlaubt, also den Quecksilberzähler für direkte Ablesbarkeit („direct reading“) prädestiniert. Wie diese Grundeigenschaft praktisch verwertbar und weiterer Ausbildung fähig ist, wird im folgenden konstruktiven Teil gezeigt werden. Es sei hier nur bemerkt, daß das elektrochemische Äquivalentvolumen des einwertigen Quecksilbers, d. h. das von einer Amperestunde abgeschiedene Quecksilbervolumen bei einem spez. Gewicht von 13,56 (15° C.)

$$= 0,5509 \text{ ccm}$$

beträgt.

Quecksilber-
salze.

Als Elektrolyten für praktische Quecksilberzähler kamen bisher, schon aus Rücksicht auf ihr hohes Äquivalent, nur Lösungen von Oxydulsalzen in Frage; Oxydsalze, wie z. B. das in der englischen Patentschrift 9891 vom Jahre 1892 vorgeschlagene Quecksilbercyanid, waren erfolglos.*)

Die wichtigsten Oxydulverbindungen des Quecksilbers sind:

1. Quecksilberchlorür, HgCl_2 , genannt Kalomel.

Das Salz ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

2. Merkursulfat, Hg_2SO_4 .

In Wasser schwer löslich und schlecht dissoziiert, so daß seine Lösung sehr geringe Leitfähigkeit besitzt.

Beide Salze kommen wegen der erwähnten Eigenschaften als Elektrolytlösungen nicht in Betracht.

3. Merkuorchlorat, HgClO_3 .

Im Wasser leicht und vollkommen löslich. Seiner Verwendung stände nichts im Wege, indessen ist es durch

4. Mercuronitrat, HgNO_3 oder $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ verdrängt.

*) Beim Erscheinen dieses Buches wird von der Reason Mfg. Co. ein Quecksilberzähler auf den Markt gebracht, dessen Elektrolyt ein Doppelsalz aus KJ und HgJ_2 ist. Vgl. S. 127, Anmerkung.

Dieses Salz existiert sowohl als neutrales Salz HgNO_3 , wie in basischer Form als

- a) $\text{HgNO}_3, \text{Hg}_2\text{O}$,
- b) $2 \text{HgNO}_3, \text{Hg}_2\text{O}$ und
- c) $3 \text{HgNO}_3, \text{Hg}_2\text{O}$, sogenanntes $1\frac{1}{2}$ fach basisches Salz.

Sämtliche Formen sind wasserlöslich, die basischen Salze aber meist nur bei Zusatz von etwas freier Säure. Das neutrale Salz ist farblos, die basischen gelblich bis hellzitronengelb gefärbt. Das neutrale Salz scheidet in wässriger Lösung bei längerem Stehen basisches Salz in nadelkopfgroßen gelben Kristallen ab; es färbt sich aber auch durch partielle höhere Oxydation (Übergang ins Oxyduloxyd) gelb. Diese Oxydation kann nach Angabe der chemischen Lehrbücher verhindert werden durch Aufbewahren der Lösung über metallischem Quecksilber, welches von etwa gebildetem Oxydsalz unter Rückbildung von Oxydulsalz aufgenommen wird. Wir werden später noch Veranlassung haben, auf die gelben Modifikationen zurückzukommen.

Merkuronitrat.

Merkuronitrat kommt für Quecksilbervoltmeter ausschließlich in Frage. Daher ist auch sein elektrochemisches Verhalten Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

Die älteste wissenschaftliche Untersuchung über das Quecksilbervoltmeter ist eine Arbeit von Buff (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 100, 1859), welcher Quecksilbersalze zwischen unlöslichen Elektroden (Platinelektroden) elektrolysierte. Buff stieß bei Verfolgung der quantitativen Verhältnisse auf erhebliche Schwierigkeiten, da sich die Konzentration und Zusammensetzung seines Elektrolyten im Laufe des Prozesses total verändert, was wiederum auf den Zersetzungs Vorgang Einfluß hat. Aus diesem Grunde ist ein Quecksilbervoltmeter mit unlöslichen Elektroden für Zählerzwecke unverwendbar.

Elektrolyse von Buff.

Über die Elektrolyse des Quecksilberoxydulnitrates zwischen Quecksilberelektroden ist eine grundlegende Untersuchung von R. Lenz (Publikationen des technologischen Institutes zu St. Petersburg, S. 249 bis 274, auch Separatabdruck) im Jahre 1877 veröffentlicht worden. Da die Arbeit in russischer Sprache geschrieben und keine deutsche Übersetzung vorliegt, wurde sie nur durch ein kurzes Referat (Pogg. Beibl. 1 [1877] S. 298) in der europäischen Wissenschaft bekannt und ist auch in Lehrbücher und weitere Literatur nur durch dieses Referat übergegangen (vgl. z. B. Haber, Elektrochemie S. 14). Im folgenden wird zum erstenmal in ausführlicher Weise auf die Originalarbeit zurückgegangen, die z. T. wörtlich zitiert ist; es ist

Arbeiten über Merkuronitrat von Lenz.

zu hoffen, daß dieselbe von nun an diejenige Würdigung erfährt, welche sie durch ihre geradezu klassische Exaktheit verdient.

Die Untersuchungen von Lenz betreffen die Meßgenauigkeit des Merkuronitratvoltameters bei Verwendung von Quecksilberanode und -kathode. Als Elektrolyt wurden Lösungen sowohl von neutralem als auch $1\frac{1}{2}$ fach basischem Salz verwendet, letzteres von der Formel 3HgNO_3 , Hg_2O oder in der alten Schreibweise: $5\text{Hg}^2\text{O}$, $3\text{N}^2\text{O}^5$, $2\text{H}^2\text{O}$. Die Konzentration des Elektrolyten wurde von ganz gesättigter Lösung bis zur höchstmöglichen Verdünnung variiert.

Die Strommessungen wurden mit Hilfe eines mit dem Zersetzungsgapparat in Serie geschalteten Silbervoltameters vorgenommen.

Die erste Serie von Experimenten ergab:

1. Schwacher Strom, neutrales Salz, große Kathode —
gefundenes Äquivalent 196,10
2. Schwacher Strom, neutrales Salz, kleine Kathode —
gefundenes Äquivalent 195,9
3. Starker Strom, neutrales Salz mit Hinzufügung eines
Tropfens HNO_3 im Anodenraum — Äquivalent . . . 197,6
4. Starker Strom, basisches Salz, große Kathode —
Äquivalent 196,1
5. Starker Strom, basisches Salz, große Kathode, Anoden-
gefäß erwärmt — Äquivalent 196,4

Die Variationen haben also nirgends eine erhebliche Änderung des Resultates bewirkt, woraus hervorgeht:

1. Neutrales und basisches Salz liefern gleiche Quecksilbermengen, auch kleine Beimengungen von freier Salpetersäure sind ohne Einfluß.
2. Das abgeschiedene Äquivalentgewicht ist unabhängig von der Stromdichte (nachgewiesen sowohl durch Variierung von Stromstärke wie Kathodenfläche).
3. Dasselbe gilt von der Temperaturerhöhung.

Um Punkt 2, der für die Meßgenauigkeit des Quecksilberzählers völlige Unabhängigkeit vom Belastungsgrad bedeuten würde, noch in weiteren Grenzen zu beweisen, wurde in den Stromkreis eine zweite Zersetzungsquelle hinzugeschaltet, die sich nur insoweit von der ersteren unterschied, als ihre Kathode eine Oberfläche von 0,305 qcm anstatt 20 qcm hatte, so daß ihre Stromdichte 66mal größer war.

Es ergab sich in Zelle 1 Äquivalent 199,36
 " " 2 " 199,42

also gleichwertig, womit das Resultat sub 2 nochmals bestätigt wird.

Eine besondere Versuchsreihe wurde ferner über den Einfluß des Konzentrationsgrades angestellt. Es wurde gefunden für:

hochkonzentrierte Lösung (fast gesättigt)	Äquivalent	198,96
dieselbe 2 mal mit Wasser verdünnt	„	199,02
„ 3 „ „ „ „	„	199,48
„ 6 „ „ „ „	„	198,90
„ 12 „ „ „ „	„	199,00
„ 24 „ „ „ „	„	198,40

Weiter war die Verdünnung nicht zu treiben, da sonst auch Wasserstoff abgeschieden wurde, dessen Auftreten schon bei dem letzten Versuch zeitweilig konstatiert wurde und den verringerten Wert erklärt.

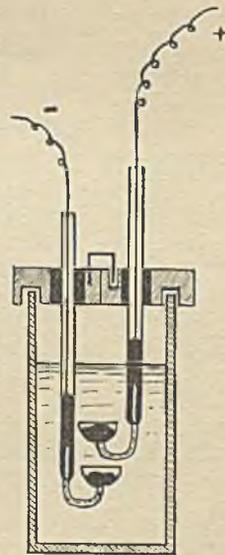
Aus den Versuchen folgt, daß die Meßgenauigkeit des Quecksilbervoltameters auch von der Konzentration der Flüssigkeit unabhängig ist.

Wie schon erwähnt, beträgt das theoretische Äquivalent des Quecksilbers 200,3, wogegen sämtliche vorzitierten Werte bis zu maximal 2% zurückbleiben.

Dasselbe Resultat wie Lenz hat, ebenfalls durch Vergleichung mit dem Silbervoltmeter, A. Potier konstatiert (Compt. rend., 108 [1889] S. 396), der bei seinen Untersuchungen über die Meßgenauigkeit des Quecksilbervoltameters „einen nicht ganz konstanten, aber ständigen Minusfehler“ gefunden hat, welcher noch bei sehr geringen Stromdichten 1 bis 2% betrug. Der benutzte Apparat enthielt das Quecksilber in beweglichen Nöpfchen mit seitlich angesetzten Röhren zur Stromzu- und -ableitung. Wenn anstatt Quecksilber als Kathode ein Platinblech verwendet wird, sind die Resultate die gleichen. Die Mitteilung enthält leider keine Spezifikation der Versuchsdaten.

Den Angaben von Lenz und Potier über den Minusfehler des Quecksilbervoltameters scheinen Veröffentlichungen von Bolton und von Danneel zu widersprechen.

Dr. Werner Bolton, der über „die Wertigkeit von Quecksilber und Kupfer in Elektrolyten verschiedener Konzentration“ gearbeitet hat (Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 2, S. 75, 93, 183), bediente sich bei seinen Versuchen eines Quecksilbervoltameters mit Quecksilberelektroden und $\frac{1}{10}$ normaler Merkuronitratlösung. Das be-



Bestätigung durch Potier.

Fig. 15.

Versuche von Bolton.

nutzte Voltameter ist in Fig. 15 abgebildet und ohne weiteres verständlich. Die von Bolton vorgenommenen Messungen sind nur relative, da er sich damit begnügte, zwei gleiche Voltameter hintereinander zu schalten und ihre Angaben zu vergleichen. Er erhielt:

Tabelle XIV.

Primäre Spannung am Voltameter	A		B	
	Zunahme der Kathode		Abnahme der Anode	
	Voltameter I	II	I	II
0,94 Volt	0,2009 g	0,2013 g	0,2005 g	0,2008 g
0,94 „	0,0872 „	0,0873 „	0,0869 „	0,0871 „
0,94 „	0,1525 „	0,1523 „	0,1522 „	0,1520 „
1,86 „	0,3205 „	0,3202 „	0,3208 „	0,3206 „
1,86 „	0,0847 „	0,0843 „	0,0845 „	0,0840 „
3,74 „	0,4105 „	0,4102 „	0,4108 „	0,4100 „
3,74 „	0,2462 „	0,2464 „	0,2459 „	0,2467 „

Aus diesen Versuchen, von denen hier speziell die Rubrik A interessiert, geht hervor, daß die Fehlergrenze des Boltonschen Quecksilbervoltameters innerhalb 0,1 % liegt, d. i. ein wesentlich günstigeres Resultat als bei Lenz und Potier.

Nun ist aber die Übereinstimmung zweier gleichartiger Voltameter untereinander für die absolute Meßgenauigkeit noch in keiner Hinsicht beweisend. Es ist allerdings ein bekannter praktischer Kunstgriff bei der Eichung von Zählern, sich mangels zu absoluter Eichung geeigneter Instrumente damit zu behelfen, daß man zwei von den zu eichenden Zählern in Serie schaltet, und, wenn beide übereinstimmen, auf ihre absolute Richtigkeit schließt, weil ein noch größerer Zufall vorausgesetzt werden müßte, wenn trotz gesonderter Herstellung beide Zähler unrichtig und ihre absoluten Fehler genau gleich sein sollten. Anders aber liegt es hier, wo die vorgenommene Serienschaltung schließlich nichts anderes bedeutet, als daß ein physikalisches Experiment unter genau den gleichen Bedingungen zweimal angestellt wird und daher auch zu demselben Resultat führen muß.

Versuche
von
Danneel.

H. Danneel hat in seiner Dissertation „Studien zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen nach dem Faradayschen Gesetz“ (Göttingen 1897, einen Auszug s. Ztschr. f. Elektrochem. Bd. 4, 1897, S. 153) die Genauigkeit des Quecksilberzählers geprüft und dabei auffallender Weise nicht einen Minus-, sondern einen (allerdings kleinen) Plusfehler konstatiert. Der Apparat, mit dem die Untersuchungen angestellt wurden, ist so eingerichtet, daß der Quecksilberniederschlag mittels einer Art Mohrscher Wage gewogen wird. S. auch Teil II dieses Buches, S. 103.

Die Versuche ergaben:

Tabelle XV.

Zeitdauer	Hg-Niederschlag berechnet (aus Ag-Voltmeter)	Hg-Niederschlag gefunden	Fehler
ca. 10 Std.	0,1499	0,1507	+ 0,5 %
8,5 „	0,4450	0,4452	+ 0,04 „
7,2 „	0,1456	0,1460	+ 0,3 „
ca. 10 „	0,3632	0,3636	+ 0,1 „
„ 21 „	0,9540	0,9542	+ 0,02 „

Dabei betragen die Stromdichten:

$$D_k = 0,8 \text{ bis } 0,2 \text{ Amp./qdm}$$

$$D_a = 0,1 \text{ „ } 0,025 \text{ „}$$

So sorgfältig diese Bestimmungen auch ausgeführt sein mögen, muß man doch berücksichtigen, daß die dabei benutzte spezifische Ablesemethode eine Ungenauigkeit einführt. Wie groß letztere ist, läßt sich nicht so leicht angeben; man hätte dazu ein Quecksilber-voltmeter der Boltonschen Anordnung mit dem Danneelschen hintereinanderschalten und vergleichen müssen. Dies unterblieb aber leider, da es absichts vom Zwecke der fragl. Arbeit lag. Vor allem spricht hier die Unzuverlässigkeit der Mohrschen Wage mit, die nur auf Milligramme genau ist (1 mg bedeutet auf einige der Niederschlagsquanten bezogen schon mehr als $\frac{1}{2}$ %), ferner Kapillarkräfte an der Flüssigkeitsoberfläche u. a. m. Jedenfalls werden im Zweifels-falle diejenigen Arbeiten als maßgebender anzusehen sein, welche die einfachsten und unmittelbarsten Methoden zur Bestimmung der Niederschläge benutzen. Dann aber müssen wir mit Lenz und Potier beim Quecksilbervoltmeter einen ausgesprochenen Minus-fehler bis zur Größe von 2 % annehmen.

Worauf ist dies nun zurückzuführen und wie kann der Fehler vermieden werden? Diese Frage hat wiederum Lenz in scharf-sinnigster Weise aufgeklärt.

Erklärung
des Minus-
fehlers.

Zunächst könnte man den Grund in rein chemischer Oxydation und Wiederauflösung des kathodischen Quecksilbers vermuten; doch läßt sich zeigen, daß Quecksilber, mit einer Lösung von HgNO_3 übergossen, selbst bei mäßiger Erwärmung nichts an Gewicht verliert. Diese Erklärung ist also nicht stichhaltig. Man wird aber auf die richtige geführt, wenn man verschiedene Versuchsreihen miteinander vergleicht; trotzdem die Abweichungen der Äquivalent-zahlen innerhalb jeder Serie gering sind, zeigen die Mittelwerte der Serien erhebliche Differenzen gegeneinander: man vgl. z. B. auf

S. 52 die erste Versuchsreihe (Mittelwert ca. 196) mit der am Ende der Seite (Mittelwert ca. 199). Dies scheint auf eine Verschiedenheit in dem Zustand der benutzten Lösungen hinzudeuten. Und in der Tat läßt sich in vielen Lösungen von Oxydulsalz durch die analytischen Mittel (H_2S -Fällung) eine gewisse Oxydbeimengung nachweisen.

Da das zweiwertige Quecksilber (Hg^{++}) nur das halbe Äquivalent des einwertigen besitzt, wird ein Manko hierdurch vollkommen erklärt.

Beseitigung
desselben.

Es entsteht nun die Frage, wie der so gedeutete Fehler vermieden und dadurch gleichzeitig die Richtigkeit seiner Erklärung bestätigt werden kann. Absolut reines Oxydulsalz, ohne jede Oxydspur, ist chemisch nicht herzustellen; auch geht jede Oxydulsalzlösung schon unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes allmählich in Oxydsalz über, und selbst die vielfach empfohlene Anwesenheit von metallischem Quecksilber bietet hiergegen keinen absoluten Schutz. Das bestätigt auch F. Sanford (s. Ztschr. f. Elektrochem. Bd. 4, S. 263), der im Verlauf einer (nicht publizierten) Arbeit über das elektrochemische Äquivalent des Quecksilbers beobachtet hat, daß ein Quecksilbervoltmeter mit frisch hergestellter Lösung von Merkuronitrat zwar anfangs vorzügliche Resultate ergab; nach wochenlangem Stehen der Lösung über freiem Quecksilber in einem hellen Raum bildete sich aber ein Minusfehler heraus, der mit jeder weiteren Messung zunahm. Sanford beruft sich zum Zeugnis seiner Beobachtung auf die Professoren Hofmann und Kundt, welche seine Arbeit verfolgt haben.

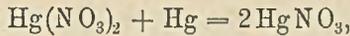
Den richtigen Weg zur Beseitigung des Fehlers hat Lenz erkannt. Er beobachtete, wenn er einen Strom mehrmals hintereinander durch ein und dieselbe Lösung schickte, daß das erhaltene Äquivalent von Mal zu Mal zunahm; so fand er z. B. bei sechsmaligem Stromdurchgang an einem Tage folgende Äquivalente:

198,76 — 198,92 — 199,07 — 199,19 — 199,31 — 199,42,
also eine stetige Zunahme. Der elektrische Strom reinigt somit selbst die Lösung, d. h. der Fehler beseitigt sich bei längerer Benutzungsdauer der Lösung von selbst.

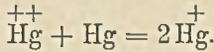
Dieselbe Lösung wurde nun in einem gut verschlossenen Gefäße 5 Tage lang aufbewahrt; der erste Versuch ergab dann das Äquivalent 199,18, welches erst wieder bei weiterem Stromdurchgang auf 199,32 und 199,49 stieg. Trotz sorgfältigen Verschlusses hatte also der mit eingeschlossene Luftsauerstoff noch in geringem Maße oxydierend gewirkt. Hieraus folgt sofort für die Konstruktion des Quecksilberzählers die wichtige Regel: „Die Zersetzungszelle muß tunlichst her-

metisch abgeschlossen sein und ein möglichst geringes Luftquantum enthalten.“ Je weniger Sauerstoff vorhanden ist, desto langsamer muß sich natürlich die Reoxydation des Oxydulsalzes vollziehen.

Die theoretische Erklärung für die reinigende Wirkung des Stromes ist kurz die folgende: Ist in der Lösung neben Oxydul- auch Oxydsalz zugegen und die Stromdichte nicht zu gering, so wird teilweise auch aus letzterer Verbindung Quecksilber abgeschieden; dasselbe reagiert dann, wenn wiederum die Stromdichte nicht gar zu groß ist, auf noch in Lösung befindliches Oxydsalz und reduziert es zu Oxydulsalz, nach der Gleichung:



oder in moderner Schreibweise:



Nach dieser Anschauung hat man es also hier mit einer Sekundärreaktion der entladenen Quecksilberionen zu tun. Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser zuerst von Lenz vertretenen Erklärungsweise (auch Potier [a. a. O.] versuchte im Anschluß an seine Experimente eine Theorie zur Erklärung des Minusfehlers durch unsichtbare Wasserstoff-Abscheidung aufzustellen, welche jedoch nicht annehmbar ist) liefern seine eigenen Experimente über Elektrolyse von Merkurinitrat:

Elektrolyse
von
Merkuri-
nitrat.

Elektrolyse einer reinen Quecksilberoxydnitratlösung.

Nach den ersten 5 Minuten des Stromdurchganges aus	
der Niederschlagsmenge berechnetes Äquivalent	37,2
nach den folgenden 5 Minuten	42,8
nach weiteren 20 Minuten	71,8
„ „ 20 „	104,6
„ „ 30 „	135,5
„ „ 30 „	159,5
nach 12 stündiger ununterbrochener Stromwirkung von	
da ab dauernd	198,8

Diese Experimente lassen einmal erkennen, wie die reine Oxydsalzlösung allmählich so gut wie vollständig in Oxydulsalz übergeht, dessen Äquivalent rd. 200 ist. Sie zeigen sodann, daß von einer glatten Ausfällung zweiwertigen Quecksilbers aus der Oxydverbindung niemals die Rede ist, da sonst das Äquivalent von Beginn der Elektrolyse an nie kleiner als 100,0 hätte sein können; vielmehr reagieren die Merkurionen von vornherein mit dem Elektrolyten unter Bildung

von Oxydulsalz. Analoge Beobachtungen konnte Lenz machen, als er einer Oxydulsalzlösung absichtlich Oxydsalz in geringer Menge beimischte, wobei die Äquivalente sich folgendermaßen mit der Versuchszeit steigerten:

195,66 — 198,96 — 199,60 — 199,60 — 199,92.

Das endgültige Äquivalent **200,3** wurde schließlich, wenn auch nicht genau, so wenigstens mit großer Annäherung von ca. 0,2% erreicht. Die geringe noch verbleibende Abweichung sucht Lenz weniger glücklich auf Ungenauigkeiten des zugrunde gelegten Voltameters zurückzuführen; eher dürfte sie aber wohl darin zu finden sein, daß eine absolute Reinigung der Oxydullösung von Oxydsalz niemals durchführbar ist*), und daß der mit der Lösung in Berührung kommende Luftsauerstoff stets neues Oxydsalz nachliefert.

Aus den letzten Versuchen folgt ferner, daß Oxydnitratlösungen zur Verwendung in Quecksilbervoltametern gänzlich unbrauchbar sind, und zwar nicht etwa bloß, weil sie gegenüber Oxydulsalzen ein zu kleines Äquivalent besitzen, sondern weil ihr Äquivalent gar nicht fixierbar ist. Der Quecksilberzähler ist demnach überhaupt mit Oxydnitratlösung nicht denkbar.

Anoden-
vorgang.

Nachdem somit der Kathodenvorgang erschöpfend klargelegt ist, bleibt noch die Gewichtsabnahme der Anode zu prüfen. Auch hierüber hat Lenz Versuchsreihen angestellt und führt die folgenden Ergebnisse a. a. O. an:

Äquivalente, berechnet aus:

Versuch Nr.	a) Gewichtszunahme der Kathode	b) Abnahme der Anode
1	199,71	200,14
2	199,53	199,64
3	199,61	199,79
4	198,91	199,12.

Die Zahlenwerte für das Anodenäquivalent sind ganz unwesentlich höher. Praktisch darf jedenfalls die Menge des an der Anode verbrauchten Quecksilbers dem auf der Kathode niedergeschlagenen gleich gesetzt werden. Hieraus folgt ferner: Die absolute Konzentration der Lösung erfährt in bezug auf Quecksilber durch die Elektrolyse keine Änderung.

Zu demselben Schluß gelangte auch Bolton (a. a. O.), als er in zwei hintereinander geschalteten Voltametern sowohl die Kathoden-

*) Nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes muß stets mindestens $\frac{1}{240}$ der vorhandenen Quecksilberionen in der Form des Oxyds (zweiwertig) zurückbleiben.

zunahme, wie die Anodenabnahme bestimmte. Näheres s. in Tabelle XIV, Rubrik B verglichen mit A. Das geringe Überwiegen der Anodenwerte, welches Lenz beobachtet, ist übrigens bei diesen Experimenten nicht zu konstatieren.

Aus alledem geht hervor, daß der Vorgang an der Anode so gut wie derjenige an der Kathode zur Strommessung benutzt werden kann, da die Meßgenauigkeit ungefähr die gleiche ist.

Fassen wir die gesamten Untersuchungen über die Elektrolyse von Quecksilber-Oxydulnitrat zusammen, so gelangen wir zu folgenden Resultaten: Zusammenfassung der Resultate.

Die Fehlergrenze des Quecksilbervoltameters kann nicht allgemeingültig angegeben werden. Dieselbe hängt ab von der jeweiligen Beschaffenheit der Lösung, insbesondere ihrem Gehalt an Oxydsalz und allen Momenten, welche den letzteren bestimmen, also dem Kontakt mit Luftsauerstoff, der Zeitdauer, während welcher die Zelle ruht usw. Je länger und ununterbrochener die Benutzungszeit, desto weiter vermindert sich der Fehler, welcher 1 bis 2% betragen kann. Unter den denkbar günstigsten Bedingungen von Konstruktion und Betrieb kann er auf ca. 0,1 bis 0,2% reduziert werden. Die Genauigkeit von Anoden- und Kathodenvorgang ist annähernd die gleiche.

b) Elektromotorische Kräfte.

Für die Untersuchung der elektromotorischen Kräfte im Quecksilbervoltameter kommt zunächst die Kombination $\text{Hg} | \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 | \text{Hg}$ in Frage. Eine ursprüngliche Spannungsdifferenz, sog. „Ungleichheits-EMK“, ist natürlich in dieser symmetrischen Kette nicht vorhanden; übrigens ist hier auch schon der einmalige Potentialsprung „Quecksilber gegen Oxydulnitrat“ gleich Null (vgl. die Untersuchungen über die „Tropfelektrode“, zusammengefaßt in Wied., Elektrizität I § 848 Schluß). Elektromotorische Kräfte.

Polarisation der Elektroden wird zwar durch den Strom schwacher Elemente (bis zu 0,00011 Volt) nicht hervorgebracht (Wied., Elektrizität II § 928), dagegen tritt bei größeren Strömen, die den praktischen Verhältnissen eher entsprechen, bereits eine ganz energische Polarisation auf. Darüber findet man bei Lenz (a. a. O. S. 261) folgende quantitative Angaben, welche jedenfalls unmittelbar nach Stromschluß abgelesen sind, also keine Konzentrationskräfte enthalten:

0,0238 Volt beim Anlegen von 1,1 Volt (1 D)

0,04 " " " " 2,2 " (2 D) an eine Zelle mit
großem Widerstand.

Diese Polarisation dürfte ihren Sitz im wesentlichen an der Kathode haben, wie die Versuche von Potier (Compt. rend. 108, S. 396) zeigen.

Potier fand, daß man zwar an der Quecksilberkathode keine Gasentwicklung, aber doch stets eine „energische Polarisation“ beobachtet, welche sich in einer Oberflächenbewegung der Kathode kenntlich macht, sobald der Strom geschlossen oder unterbrochen wird. Es handelt sich hier um dieselbe Eigenschaft des polarisierten Quecksilbers, welche im Kapillarelektrometer zur Messung von Potentialen benutzt wird.

Diese starke Polarisation ist Grund genug, um die Kombination $\text{Hg} | \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 | \text{Hg}$ (kathodisch) für Shuntschaltung unverwendbar zu machen. Sie ist aber dann für Zählerzwecke überhaupt nicht zu brauchen, denn ein Quecksilberzähler kann für die Praxis nur in Shuntschaltung, niemals in Hauptstromschaltung in Frage kommen, weil seine Kapazität dies bedingt. Nehmen wir z. B. als praktischen Fall einen 10 Ampere-Zähler an, welcher mit $\frac{2}{3}$ seiner Maximalbelastung täglich 3 Stunden lang belastet sein möge; der Zähler hat also täglich $3 \times 10 \times \frac{2}{3} = 20$ Amperestunden oder monatlich $20 \times 30 = 600$ Amperestunden anzuzeigen, welche bei Hauptstromschaltung die Zelle unmittelbar durchfließen. Da nun aber 1 Amperestunde ca. 7,5 g Quecksilber abscheidet, so würde die Registrierung von 600 Amperestunden eine Gewichtsmenge von $4\frac{1}{2}$ kg Quecksilber bzw. ein Volumen von $\frac{1}{3}$ l an der Kathode frei machen, zu dessen Unterbringung und Ablesung der Zähler schon ganz unzulässige Dimensionen erhalten müßte.

Ersatz des
Kathoden-
quecksilbers
durch
Platin.

Nun hat sich in der Praxis die Zelle mit einer Quecksilberanode und einer Platinkathode eingebürgert, die sich wesentlich günstiger verhält, dank der Eigenschaft des Platins, mit Quecksilber ein Amalgam einzugehen.

A. Potier hat das Verhalten der Platinkathode studiert und folgende Beobachtungen gemacht (vgl. Comptes rendus 108, S. 396):

Wenn als Kathode ein ausgeglühtes Platinblech verwendet wird, ist anfangs Gasentwicklung sichtbar; sobald dieselbe aufhört, ist das Blech schon mit Quecksilber bedeckt, und es fällt von da an nur noch Quecksilber aus. Freie Säure war in der Lösung nicht vorhanden, deren anfängliche Zersetzung vielleicht eine Erklärung für die Gasentwicklung hätte abgeben können. Führt man nach Amalgamierung des Platins ein frisches Blech ein, so wiederholt sich

der Vorgang. Hieraus folgt, daß er nicht von der Lösung, sondern von der Oberflächenbeschaffenheit des Platins abhängt. Das Platin muß sich zunächst amalgamieren, ehe ein regelmäßiger (stationärer) Zustand eintritt. Tatsächlich zeigt auch eine vorher künstlich amalgamierte Platinplatte, welche in die Lösung eingeführt wird, niemals Gasentwicklung. Analoge Erscheinungen sind übrigens bei Silber-, Kupfer- oder Aluminiumkathoden beobachtet worden, s. Wied., Elektr. II, § 695. Stromstöße oder Unterbrechungen beschleunigen den Eintritt des stationären Zustandes. Aus alledem folgt, daß man es tatsächlich mit einer Kette $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Pt}$ -Amalgam zu tun hat.

Über die Spannungsverhältnisse in dieser Kette sind ungefähre Angaben in der Literatur vorhanden. Hockin und Taylor (Journ. Tel. Eng. 8, 282, 1879, eingehendes Referat Wied., Elektr. I, § 869) maßen gegen eine Zink-Hilfselektrode folgende Potentiale

Pt rein	0,1477 Volt
Pt amalgamiert	0,1363 „
Hg rein	0,1363 „

allerdings in verdünnter Schwefelsäurelösung. Danach bestände zwischen Quecksilber- und Platinamalgam wenigstens in diesem Elektrolyten kein Spannungsunterschied, wohl aber eine beträchtliche Differenz zwischen Quecksilber- und Platinmetall. Qualitativ sind diese Beobachtungen jedenfalls auch auf andere Elektrolyten, wie Salpetersäure bzw. Merkurinitrat, übertragbar.*)

Hiernach scheint also bei richtiger Amalgamierung eine Ungleichheits-EMK. zwischen den Elektroden nicht zu existieren, welche die Meßgenauigkeit beeinträchtigen und überdies dem Quecksilberzähler eine Tendenz zum Rücklauf geben könnte; dagegen liegt wohl eine gewisse geringe Zersetzungsspannung (vgl. Teil I, S. 28) infolge Polarisation der Elektroden vor, und erschwert den Anlauf, der indessen immerhin noch für eine Belastung von 0,1% der Vollast als sicher angegeben und garantiert wird. Diese Gegen-EMK ist es jedenfalls, welche R. Dick (Journ. Institution Electr. Eng. Bd. 31, S. 107) zu 0,0001 Volt bestimmt hat; für einen Zähler mit 1 Volt Spannungsabfall bei Vollast würde dieser Wert erst bei $\frac{1}{100}$ Belastung einen Meßfehler von 1% ausmachen.

*) H. St. Hatfield (Electrician, Bd. LX, 1907, S. 319ff.) will gefunden haben, daß Platinamalgam nur aus Lösungen von Merkurisalz entsteht. Nach seiner Ansicht muß man Amalgamierung überhaupt vermeiden, weil von einer amalgamierten Kathode das Quecksilber nur in großen Tropfen niederschlägt. Hatfield führte deswegen eine Iridiumkathode ein, welche sich nicht so leicht amalgamieren läßt; Erfahrungen darüber fehlen noch.

Konzentrations-
gegenkraft.

Zu dieser verschwindend kleinen Polarisation tritt nun noch beim praktischen Zähler die Gegenkraft aus Konzentrationsunterschieden, welche allerdings sehr beträchtliche Fehler ausmachen kann. In der Tat besteht darin der wundeste Punkt des Quecksilberzählers.

Leider versagt hier die Literatur, um einen Einblick in die theoretischen Verhältnisse zu gestatten, da gerade über die elektrochemischen Konstanten des Quecksilberoxydulnitrates wenig wissenschaftlich gearbeitet worden ist. So fehlen z. B. gänzlich die „Überführungszahlen“, aus denen man die Konzentrationsänderungen berechnen könnte; ihre Kenntnis würde uns dann weiter in den Stand setzen, mit Hilfe einer von Nernst entwickelten Formel

$$\pi = \frac{2(1-m)RT}{F \cdot 0,4343} \log_{10} \frac{c}{c_1}$$

(s. z. B. Haber, Elektrochemie, S. 93) die Gegen-EMK zu berechnen, welche durch diese Konzentrationsunterschiede in der Zelle entstehen würde.

In Ermangelung exakterer Feststellungen müssen wir uns mit einer Angabe begnügen, welche J. R. Dick auf Grund roher Messungen in seinem Vortrage „Electricity supply meters“ (a. a. O. S. 108) gibt. Danach besteht zwischen 0,5 normalem und 0,05 normalem Merkuronitrat (also für $\frac{c}{c_1} = 10$) eine EMK von 0,016 Volt. Da die Shuntspannung eines Quecksilberzählers bei Vollast rund 1 Volt ist, würde solche Gegenkraft

bei Vollast 1,6%,

„ Zehntelbelastung dagegen schon . 16 „ Fehler

bedeuten, also den Zähler unbrauchbar machen, wenn sie sich nicht beseitigen ließe. Soviel folgt jedenfalls ganz allgemein aus der Theorie der Flüssigkeitsketten:

Konzentrationsketten von Merkurosalzen besitzen gegenüber den andern für Zählerzwecke üblichen Elektrolyten besonders hohe Potentialdifferenzen. Denn „die elektromotorische Kraft π ist für Ketten mit einwertigen Substanzen am größten, für Ketten mit mehrwertigen kleiner. Wenn die Wertigkeit n ist, ist sie n mal kleiner als für einwertige Substanzen beim gleichen Verhältnis der Ionenkonzentrationen“ (Haber, Elektrochemie S. 93). So sind beispielsweise bei Kupfersulfat und Zinksulfat die Ionen zweiwertig und nur bei dem allerdings für die praktische Zählertechnik als Elektrolyt nicht in Betracht kommenden Silbernitrat hat man es mit einwertigen Ionen zu tun.

Nicht bloß durch die Entstehung einer beträchtlichen Gegen-EMK machen sich Konzentrationsunterschiede im Merkuronitrat-Elektrolyten störend bemerkbar, sondern die fortschreitende Anreicherung von Quecksilber-Salz an der Anode kann auch bis zur Übersättigung und Abscheidung festen Salzes führen, so daß plötzlich ein kolossaler Übergangswiderstand entsteht, der den Zähler unbrauchbar macht.

Ab-
scheidung
festen
Salzes.

Diese Ausfällung von festem Salz an der Anode tritt um so rascher ein, je größer die Stromdichte ist, wie auch Bolton (Ztschr. f. Elektrochem. 2, S. 73) bemerkt hat. Die ausgeschiedenen Kristalle können sowohl von weißer wie von gelber Farbe sein, was auf verschiedene Zusammensetzung schließen läßt. Das neutrale Quecksilberoxydulsalz selbst ist farblos; eine gelbe Färbung des Salzes kann, wie am Eingang dieses Kapitels erwähnt, durch Übergang in eine höhere Oxydationsstufe oder durch Basizität (Bildung basischen Salzes) hervorgerufen werden. Hiervon ist der erste Fall in neutraler Lösung unwahrscheinlich, da für jede elektrolytische Oxydation auch ein der Oxydationswirkung entsprechender Teil der Anodenarbeit verbraucht werden, also für die Fällung verloren gehen müßte, was indessen nicht beobachtet worden ist.*) Wir dürfen also wohl annehmen, daß die gelben Kristalle von der Ausscheidung basischen Salzes, die weißen von neutralem herrühren. Beide Salze sind nach Gmelin-Kraut in Wasser, welches etwas freie Salpetersäure enthält, wieder löslich, besonders wenn Erwärmung hinzukommt. In der Praxis begegnet diese Wiederauflösung freilich manchmal beträchtlichen Schwierigkeiten.

Alle diese, durch Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten hervorgebrachten Störungen, welche unter Umständen die Brauchbarkeit des Zählers völlig in Frage stellen können, erfordern auf jeden Fall besondere Vorsichtsmaßregeln. Als solche kommen nach dem Vorausgeschickten in Betracht:

Vor-
kehrungen
dagegen.

1. möglichst niedrige Anodenstromdichte, d. h. möglichst große Oberfläche der Anode;

*) Dagegen hat kürzlich H. St. Hatfield (a. a. O.) angenommen, daß freie Säure, besonders bei erhöhter Temperatur, rein chemisch auf das Oxydulsalz unter Bildung von Oxyd einwirke, und dann infolge ihrer verringerten Konzentration letzteres nicht mehr in Lösung halten könne. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Komponenten der Lösung. Doch ist nicht einzusehen, wie diese Anschauung sich mit den klassischen Experimenten von Lenz verträgt, wonach der Strom selbst die Lösung von etwa entstandenem Oxydsalz befreien kann.

2. Erwärmung der Lösung, insbesondere der Anodenflüssigkeit (zu dem doppelten Zweck, die Löslichkeit der Salze zu erhöhen und gleichzeitig die Diffusion zu steigern);
3. Zusatz von freier Salpetersäure (vgl. aber die Fußnote S. 63);
4. Automatische Durchmischung der Flüssigkeit (Anordnung der Anode oberhalb der Kathode, so daß die schwere Anodenflüssigkeit von selbst herabfließt).

Diese vier Prinzipien sind sämtlich bereits von Lenz in seiner cit. Arbeit zum Zweck der Verbesserung des Quecksilbervoltameters angegeben; inwieweit es den Konstrukteuren gelungen ist, durch Anwendung derselben in den praktischen Quecksilberzählern jede Störung zu vermeiden, wird im folgenden Teil geprüft werden. Jedenfalls muß diese Frage in erster Linie den Prüfstein für die Beurteilung eines jeden Quecksilberzählers bilden.

c) Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit.

Der spezifische Widerstand bzw. die Leitfähigkeit einer $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ist in der Literatur nicht angegeben. Die günstigste Konzentration ist nach den Versuchen von Bolton und Danneel (a. a. O.) eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung vom spez. Gew. 1,0297, also mit einem Gehalt (bezogen auf die Formel HgNO_3) von 26,2 g/l. Die Bereitung einer solchen Lösung beschreibt Bolton folgendermaßen:

„Die Lösung wird hergestellt durch Digerieren einer gewogenen Menge des Salzes mit durch Salpetersäure angesäuertem destillierten Wasser und reinem Quecksilber in der Wärme während mehrerer Tage; auf diese Weise wird die Ausscheidung basischer Salze vermieden.“

5. Wasservoltmeter.

a) Elektrolytischer Prozeß.

Eine eigentliche Wasserelektrolyse gibt es bekanntlich nicht; will man Wasser zersetzen, so muß man es entweder ansäuern oder alkalisch machen. Die Elektrolyse des sauern oder alkalischen Wassers scheidet alsdann die Elemente des Wassers im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte $2\text{H} = 2$ und $\text{O} = 16$ ab; man kann sie entweder getrennt oder als Gasgemisch (Knallgas) auffangen und messen.

Volumablesung.

Das elektrochemische Äquivalent des Knallgases pflegt nicht durch sein Gewicht, sondern durch sein Volumen angegeben zu werden. 1 F liefert 16,74 l, 1 Amperestunde 626 ccm Knallgas, wobei das Volumen auf 0° und 760 mm Druck reduziert ist, eine Unbequemlichkeit, die bei Volumablesung von Gasen stets in Kauf ge-

nommen werden muß. Die Reduktion geschieht bekanntlich nach der Formel

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t} \frac{H}{760}$$

wo v_0 das reduzierte Volumen, v das abgelesene Volumen, H den Barometerstand, t die Temperatur, $\alpha = 0,00367$ bedeutet.

Eine Tabelle zur Reduktion s. z. B. bei Kohlrausch, Prakt. Physik, S. 465.

Daß diese Korrektion nicht vernachlässigt werden darf, geht daraus hervor, daß Temperaturschwankungen von 0° bis zu 35° C., die bei einem an exponierter Stelle (z. B. in einem Keller) aufgehängten Zähler zwischen Winter und Sommer sehr wohl auftreten können, auf das Gasvolumen 12,8 % ausmachen, während die bei uns auftretenden Druckdifferenzen von 760 zu 750 mm zwar nicht solch großen Unterschied, aber immer noch $1\frac{1}{2}\%$ bedingen. Die Vorschrift jedesmaliger Reduktion bei der Ablesung gilt allerdings nur für diejenigen Zähler, bei welchem das Gasvolumen auch das unmittelbare Maß der durchgegangenen Elektrizität ist; wie man sich im nächsten Teil überzeugen wird, ist dies nur eine kleine und jedenfalls nicht die beste Gruppe unter den vorhandenen Konstruktionen.

Das Volumen des entwickelten Knallgases setzt sich zusammen aus Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:2, nämlich

208,8 ccm O und 417,6 ccm H.

Anstatt das gesamte Gas zu messen, zieht man es bei Voltametern mit gasvolumetrischer Ablesung vielfach vor, den Wasserstoff getrennt aufzufangen und sich auf die Ablesung des Wasserstoffvolumens zu beschränken. Das hat den Nachteil eines im Verhältnis 2:3 kleineren Volumens und einer entsprechend geringeren Empfindlichkeit, welche freilich für die Praxis immer noch groß genug ist. Ferner bedingt dies eine Konstruktionsänderung der Zelle, weil die Elektroden zwecks Trennung der entwickelten Gase in einem bestimmten Abstand gehalten werden müssen, während man sie sonst so nahe wie möglich zusammenrückt, um den Leitungswiderstand des Voltameters zu verringern.

Wasserstoff-
c/a Knall-
gas-Volta-
meter.

Andererseits bietet das Wasserstoffvoltmeter große Vorteile in bezug auf Genauigkeit. Der Absorptionskoeffizient (d. h. die Aufnahmefähigkeit in g von 1 l Wasser bei Sättigung) beträgt nach Kohlrausch

für Sauerstoff bei 0° 0,059, dagegen
für Wasserstoff bei 0° nur . . . 0,002.

Die Absorption an sich würde immerhin noch keine so große Rolle spielen, weil man ja eine von vornherein mit Gas gesättigte Elektrolytflüssigkeit anwenden und dadurch jede Absorption praktisch vermeiden könnte. Aber die Absorption ändert sich beim Sauerstoff auch noch stark mit der Temperatur, so daß bei 20° nur noch 0,041 g aufgenommen werden. 1 l würde also beim Übergang von 0° auf 20° C 0,018 g Sauerstoff freigeben; $\frac{1}{10}$ l, also ein Maß, das dem Flüssigkeitsquantum eines Knallgaszählers besser entspricht, 0,0018 g oder, volumetrisch ausgedrückt, mehr als 1 ccm. Dahingegen ist der Absorptionskoeffizient von Wasserstoff auch bei 20° noch 0,002, also Wasserstoff von dieser Fehlerquelle frei.

Vollends zugunsten des Wasserstoffes gibt aber den Ausschlag die Erwägung, daß die Wasserstoffabscheidung dem Faradayschen Gesetz exakter gehorcht als die Sauerstoffabscheidung, weil an der Kathode weniger Sekundärreaktionen auftreten.

Elektrolyse
von angesäuertem
Wasser.

Die Elektrolyse des angesäuerten Wassers bzw. der verdünnten Schwefelsäure soll zunächst besprochen werden, weil sie quantitativ besser untersucht ist als die des alkalischen Wassers, und bis in die neuere Zeit ausschließlich dem Wasservoltmeter als Grundlage gedient hat. Eine gute qualitative Zusammenstellung der Reaktionen gibt Wiedemann, Elektrizität, Bd. II, § 722ff.

Qualitative
Angaben.

An der Anode (Sauerstoffpol) bildet sich

1. Ozon. Die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon bringt allgemein eine Volumverminderung im Verhältnis von 3 auf 2 Teile hervor, aber da Ozon nur in sehr kleiner Menge entsteht, ist die absolute Verminderung des Volumens durch die Umbildung in Ozon sehr gering.
2. Überschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, letzteres sowohl direkt, als auch sekundär durch Zerfall der ersteren.

Überschwefelsäure ist die bei weitem größte Fehlerquelle des sauren Knallgasvoltameters. Sie ist bei hohen Temperaturen nicht beständig, aber die übliche Montage von Elektrizitätszählern in Kellern, Korridoren oder anderen im Winter ungeheizten Räumen bietet häufig genug die günstige Bedingung niedriger Temperaturen. Auch durch hohe Konzentration der Säure, speziell an der Anode, wird die Bildung von Überschwefelsäure befördert. Diese Gefahr ist um so größer, als ja nicht nur die rasche Wanderung des Säureions die Anodenflüssigkeit konzentriert, sondern auch die Gesamtkonzentration der Lösung durch Abgang des zersetzten und verdunsteten Wassers im Gebrauche zunimmt. Auch mit Rücksicht auf gute Leitfähigkeit ist eine möglichst saure Lösung von vornherein erwünscht.

Ferner ist auch die Stromdichte auf den Vorgang von Einfluß.

Die Fehler, welche unter ungünstigen Umständen durch Überschwefelsäurebildung an der Sauerstoffelektrode eintreten, können enorm sein; nach Wiedemann, Elektrizität II, § 723 kann bei einer Anodensäure vom spez. Gewicht 1,4 und einer Temperatur von ca. 20° C bis $\frac{2}{3}$ von dem theoretisch zu erwartenden Volumen verloren gehen!

Hieraus geht hervor, daß unter den häufig recht ungünstigen Verhältnissen der Praxis unbedingt das Wasserstoffvoltmeter den Vorzug verdient.

Die wichtigsten quantitativen Untersuchungen über das Wasser- Quantitative
Unter-
suchungen.
voltmeter sind mit eignen Experimenten zusammengestellt in der Arbeit „Elektrische Eenheden“, Amsterdam 1900, von H. A. Naber, welcher sich der Ausbildung des Apparates, speziell in einer für Laboratorien zugeschnittenen Ausführung, sehr angelegentlich gewidmet hat und für seine Verwendung warm eingetreten ist. Man findet ferner reiche Information über die Materie in dem Buche desselben Verfassers „Standard Methods in Physics und Electricity“, London 1894. Beide Bücher sind in diesem Abschnitt zu Rate gezogen worden.*)

Die älteste Untersuchung rührt von Faraday, dem Schöpfer Arbeiten
VON
Faraday
des Apparates, her und ist in seinen „Researches“ § 739ff., 1834, sowie in Poggendorffs Ann. Bd. 33, S. 316 (1856) abgedruckt. Mehrere Zellen wurden hintereinander geschaltet, in der ersten und zweiten die Gase gemeinschaftlich, in der dritten getrennt aufgefangen. Die entwickelten Volumina verhielten sich hierbei wie:

$$74,3 : 73,25 : 73,65$$

und bei einem zweiten Versuch wie

$$55,3 : 55,3 : 54,4.$$

Die grundlegenden Versuche von Faraday wurden nachgeprüft von Jakobi (Pogg. Ann. Bd. 48, 1839, S. 26) sowie Weber (1840) und innerhalb 1% genau gefunden.

Einen neuen Impuls für die Beschäftigung mit den Wasser- Kohl-
rausch
voltametern gab nach längerer Pause im Jahre 1885 Fr. Kohlrausch (Elektrotech. Ztschr. 6, 1885, S. 190). Er benutzte die Zelle zur direkten Messung von Strömen von 3 bis 30 Ampere, wobei seiner Ansicht nach eine Genauigkeit von $\frac{1}{7}$ % zu erreichen war. Die

*) Herr Naber hat mich in liebenswürdigster Weise durch Überlassung und Erläuterung seiner Arbeiten unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

hohen Stromstärken, welche Kohlrausch unmittelbar durch die in den Hauptstrom geschaltete Zelle schickte, und welche später noch von Nichols und Moler (Physical Review, 1894) durch Ströme bis 50 Ampere überboten wurden, machten einen möglichst geringen Widerstand des Voltameters, d. h. engen Zusammenbau der Elektroden notwendig; es kam daher für diesen Forscher nur das Knallgasvoltmeter in Betracht, dessen Widerstand auf ca. $\frac{1}{50}$ Ohm reduziert wurde.

Minet. Kurz darauf findet man eingehende Arbeiten über den Gegenstand von Ad. Minet (1886/1887, Lumière Electrique 22, S. 50 ff. und andere Stellen). Minets Untersuchungen beziehen sich sowohl auf Knallgas-, wie Wasserstoffvoltmeter; er fand Fehler bis höchstens 1,4%, meistens aber kleiner als 1%. Änderungen in der Säurekonzentration von 1- bis zu 20prozentiger Schwefelsäure machten keinen Unterschied aus. Es wurde meistens mit sehr kleinen Strömen von 0,1 bis 0,5 Milliampere gearbeitet.

Brüggemann, welcher lediglich die Wasserstoffentwicklung untersuchte (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 13, S. 417, 1893), fand, daß die Fehler bei Stromstärken von 0,1 bis 0,2 Ampere nur Bruchteile eines Prozentes betragen.

Ebenfalls mit dem Wasserstoffvoltmeter arbeitete J. E. Meyers (1895), welcher bei 0,3 Milliampere und 5% iger Schwefelsäure maximale Abweichungen von 0,2% fand.

Naber. Schließlich hat, wie bereits erwähnt, Naber selbst eingehende Untersuchungen angestellt (1892 und 1897, s. besonders seine „Elektrischen Einheiten“). Die Versuche beziehen sich überwiegend auf das Wasserstoffvoltmeter, die konstatierten Abweichungen betragen höchstens 1%.

Die Prüfungsmethoden von Naber waren

1. Absolute Genauigkeit: Vergleichung des Wasserstoffvoltameters mit geeichtem Dynamometer.

Die gefundenen Abweichungen bis zu $\frac{1}{2}$ % wurden z. T. noch auf Beobachtungsfehler zurückgeführt.

2. Relative Genauigkeit: Vergleichung von 3 in Serie geschalteten Voltametern, die so weit als möglich verschieden waren in bezug auf Stromdichte (Elektrodengröße), Konzentration und Alter der Säurelösung.

Die Abweichungen betragen im Mittel $\frac{1}{3}$ %.

Die Säurekonzentrationen, welche im Wasservoltmeter von den verschiedensten Forschern verwendet wurden, variieren von fast reinem Wasser bis ca. 40% iger Schwefelsäure. Wie oben begründet,

gibt höhere Konzentration eine stärkere Fehlerquelle ab, ist aber der besseren Leitfähigkeit halber erwünscht; auch die Gefahr des Einfrierens bei niedrigen Wintertemperaturen wird durch höhere Konzentration vermieden. Jedenfalls ist der Mittelweg auch hier der beste, entsprechend einer etwa 20 %igen Lösung vom spez. Gewicht 1,14.

Als Elektroden dienen bei angesäuertem Elektrolyten Platinbleche bezw. Platindrähte, da weniger edle Metalle durch den Elektrolyten angegriffen würden. Selbstredend verteuert dies Material den ganzen Apparat erheblich.

Auch mit Rücksicht hierauf war es als ein glücklicher Gedanke zu bezeichnen, daß F. Oettel vor ca. 6 Jahren den Vorschlag machte, im Wasservoltmeter an Stelle des sauren einen alkalischen Elektrolyten zu benutzen, welcher die Anwendung von Nickel- bezw. Eisenelektroden (letztere wenigstens als Kathoden) gestattet. Oettel empfahl speziell eine 15%ige, chlorfreie Natronlage (billiger als die ebenso wirksame Kalilauge) und Elektroden aus Nickelblech. Die Zählerpraxis, welche ursprünglich nur den sauren Elektrolyten anwandte, hat sich diesen Vorschlag in neuerer Zeit allgemein zunutze gemacht, so z. B. wurde Ende 1903 der Bastianzähler dementsprechend abgeändert. Ein Nachteil haftet freilich dem NaOH-Voltmeter im praktischen Zählerbetriebe an: es kann nicht unter Strom abgelesen werden. NaOH-Lösung ist ziemlich viskos, infolgedessen ist die Gasentwicklung mit starkem Schäumen der Flüssigkeit verbunden und die Ablesung des Niveaus nicht zugänglich, solange der Stromdurchgang dauert. Zum Zweck der Zählerablesung muß also die Anlage, wenn sie gerade in Betrieb ist, erst abgeschaltet werden, was der Konsument unter Umständen als Störung oder Unbequemlichkeit empfinden mag.

Alkalisches Voltmeter.

Was die Meßgenauigkeit des alkalischen Voltmeters anbetrifft, so liegen hierüber befriedigende Versuche vor von Elbs und Schönherr (Ztschr. f. Elektrochem. 1894/95, S. 469), welche es in der von Oettel vorgeschriebenen Form bei Stromdichten von ca. 3 Amp./qdm mit dem sauren Voltmeter verglichen. Von vornherein ist das alkalische Voltmeter natürlich von der Fehlerquelle der Überschwefelsäure frei, und hat außerdem den Vorzug, daß in alkalischer Lösung kein Ozon entsteht; dagegen tritt auch hier bei der Elektrolyse an der Anode H_2O_2 auf.

Genauigkeit desselben.

Die Meßgenauigkeit des alkalischen Voltmeters muß also eher noch günstiger sein, als die des sauren. Vor allen Dingen ist es nicht so empfindlich gegen zufällige Änderungen der Temperatur und der Konzentration, welche die Praxis mit sich bringt.

Der Übergang vom sauren zum alkalischen Voltmeter bedeutet daher für die praktische Zählertechnik einen tüchtigen Fortschritt und berechtigt dazu, dem Wasservoltmeter auch für extremere Bedingungen der Praxis eine Fehlergrenze von kaum mehr als 1 % zuzusprechen.

b) Elektromotorische Kräfte.

Polarisation.

Die EMK der Polarisation an den Elektroden ist beim Wasservoltmeter relativ sehr groß. Sie beruht auf der Beladung der Elektroden mit den ausgeschiedenen Gasen und hängt wenig von der Konzentration des Elektrolyten (s. Wied. Elektrizität 2, § 892), aber in erheblichem Grade von der Stromdichte ab. Im ersten Teil wurde allgemein abgeleitet, daß eine Zelle mit nicht zu vernachlässigender Polarisation nur dann für Nebenschlußschaltung verwendbar ist, wenn diese Polarisation für alle in Frage kommenden Stromstärken i_2 , welche im Betriebe durch die Zelle fließen können, diesen selbst proportional sich ändert. Über die Abhängigkeit der Wasserstoff-Sauerstoffpolarisation von der erzeugenden Stromstärke sind in der Literatur sehr exakte Untersuchungen vorhanden, welche zeigen, daß die Kurve der Polarisation innerhalb bestimmter Grenzen nach logarithmischem Gesetz verläuft. (Poggendorff [Pogg. Ann. 67, 581, 1864], Crova [Ann. de Chim. et de Phys. [3] 68, 413, 1863], alles sehr ausführlich referiert bei Wied., Elektrizität, Bd. 2, § 878, 879.)

Die Polarisation entspricht also nicht der Proportionalitätsbedingung; das Wasservoltmeter ist daher in Shuntschaltung nicht zu verwenden.

Noch von einem anderen Gesichtspunkte aus kann man dasselbe Resultat auf sehr plausible Weise ableiten, wenn man nämlich von der Anlaufempfindlichkeit des Zählers ausgeht.

Einfluß der
Polarisation
auf Anlaufs-
empfind-
lichkeit.

Die an die Zelle gelegte Spannung muß bekanntlich erst einen gewissen Wert, den sog. Zersetzungspunkt, erreichen, ehe ein dauernder, mit Wasserzersetzung verbundener Stromdurchgang eintritt. Dieser Wert hängt nun von der Art und Beschaffenheit der Elektroden ab und beträgt für Schwefelsäure oder Natronlauge bei Verwendung von platinieren Platinelektroden ca. 1,05 Volt, von blanken Platinelektroden ca. 1,7 Volt. Für die Zählertechnik kommt eigentlich nur letzterer Wert in Frage, da jede Platinierung im Gebrauche bald nachläßt, also von Zeit zu Zeit erneuert werden muß, worauf die Praxis sich nicht einlassen kann. Für Nickelelektroden in alkalischer Lösung ist die Zersetzungsspannung nicht gemessen worden, steht aber jedenfalls der des blanken Platins sehr nahe.

Der Strom, welcher zustande kommt, wenn eine dem Zersetzungspunkt genau gleiche Spannung an die Zelle gelegt wird, bringt eben die erste elektrolytische Wirkung (Gasabscheidung) hervor, und könnte daher schon zur Messung dienen; dies gilt aber nur theoretisch, da an diesem Punkt die Stromstärke in Anbetracht des Widerstandes der Zelle erst minimal sein kann. Aber nehmen wir selbst an, daß hier die Zersetzung bereits meßbar sei, so bedeutet dies, daß ein in Shuntschaltung betriebener Zähler erst ansprechen würde, sobald am Shuntwiderstand ein Spannungsabfall gleich der Zersetzungsspannung, also rund 1,5 Volt vorhanden wäre. Nun soll aber für jede brauchbare Zählerkonstruktion der sog. Anlaufstrom nicht viel mehr als ca. 1 % des maximalen betragen; hält man dies fest, so müßte im vorliegenden Fall die Maximalbelastung des Zählers am Shunt einen hundertmal so großen Spannungsabfall wie die Anlaufbelastung, also $100 \times 1,5 = 150$ Volt hervorbringen. Dieser Wert ist so absurd, daß die Unbrauchbarkeit des Wasservoltameters in Shuntschaltung hieraus ohne weiteres einleuchtet; was übrigens nicht ausschließt, daß diese Schaltung in zahlreichen Patentschriften wie etwas selbstverständliches beschrieben ist.

Das Wasservoltmeter kann also nur in den Hauptstrom geschaltet werden. Soll alsdann der Spannungsabfall im Zähler und damit auch sein Wattverbrauch (vgl. S. 29) gering sein, so darf auch die Polarisierung bei Vollbelastung, d. i. das „Maximum der Polarisierung“, nicht zu hoch ansteigen. Dies ist aber in der Tat erfüllt, denn die Polarisierung der Zelle strebt mit zunehmender Stromdichte einem Höchstwert zu, welcher nach Wied., Elektrizität 2, § 891 nicht über 2,8 Volt liegt (für blanke Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure). Jedenfalls kann man beim praktischen Zähler die höchste Stromstärke so wählen, daß dieser Wert noch unterschritten wird.

Hauptstrom-
schaltung.

Eine Polarisierung infolge von Konzentrationsunterschieden in der Flüssigkeit (Konzentrations-EMK) kommt beim Wasservoltmeter nicht in Betracht, weil die entwickelten Gasblasen im allgemeinen bereits die zum Ausgleich von Dichteunterschieden notwendige Durchrührung in vollkommener Weise automatisch bewirken. Bei keinem Voltmeter liegen die Bedingungen für Durchmischung des Elektrolyten so günstig. Es erübrigt sich daher, zahlenmäßig auf die Konzentrationsänderungen und Flüssigkeitspolarisationen einzugehen, um so mehr, als die in Betracht kommenden Konzentrationen sehr mannigfaltig sind. Auch Widerstandsänderungen des Elektrolyten während des Betriebes infolge von Konzentrationsverschiebungen kommen aus dem gleichen Grunde bei diesem Zähler nicht in Betracht.

Konzentrations-
unter-
schiede.

c) Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit.

Der spezifische Widerstand der Lösung ist infolge des hohen Dissoziationsgrades freier Säuren bzw. Alkalien geringer als der von Salzlösungen. Das Wasservoltmeter ist also an Leitfähigkeit allen anderen Zählertypen überlegen. Allerdings setzt es auch mehr noch als andere Typen hohe Leitfähigkeit voraus, weil es einzig und allein als Hauptstromzähler möglich ist und daher den unverzweigten Betriebsstrom ohne übermäßige Erwärmung und Spannungsverlust aushalten muß. Die Werte für den spezifischen Widerstand von verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge sind nachstehend nebst ihren Temperaturkoeffizienten in Tabelle XVI zusammengestellt. Widerstandsänderungen bei einem Hauptstromzähler sind natürlich ohne Wirkung auf die Meßgenauigkeit, sie beeinflussen lediglich den Spannungsabfall und Eigenverbrauch des Zählers.

Tabelle XVI.

Lösung, auf 100 g Wasser enthaltend Gewichts- prozent	Leitfähigkeit k bei 18°, in reziproken $\Omega \times 10^{-7}$	
	für H_2SO_4	NaOH
5	208,5 (1,21)*	196,9 (2,01)*
10	391,5 (1,28)	312,4 (2,17)
15	543,2 (1,36)	346,3 (2,49)
20	652,7 (1,45)	327,0 (2,99)
25	717,1 (1,54)	271,7 (3,68)
30	738,8 (1,62)	202,2 (4,50)
35	724,3 (1,70)	150,7 (5,51)
40	680,0 (1,78)	116,4 (6,48)
50	540,5 (1,93)	—
60	372,6 (2,13)	—
70	215,7 (2,56)	—
80	173,2 (3,49)	—

*) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten Δk , die Zunahme der Leitfähigkeit k auf 1° in Prozenten von k_{18} .

Dritter Teil.

Um aus dem Laboratoriumsvoltmeter, das im vorigen Abschnitt besprochen wurde, einen fertigen elektrolytischen Zähler zu machen, muß zunächst die gesamte Zelle nach zwei Gesichtspunkten konstruktiv durchgebildet werden. Einmal muß der Zähler in allen seinen Teilen dauerhaft und widerstandsfähig gebaut sein. Er darf — zum Unterschiede von Laboratoriumsapparaten — keine leicht zerbrechlichen Glasteile, keine Verbindungsstücke aus Kautschuk oder Gummi enthalten; und wenn schon Bestandteile, welche einer natürlichen Abnutzung unterliegen, nicht zu vermeiden sind, so müssen sie wenigstens bequem auswechselbar eingerichtet sein. Eine große Anzahl von ausgeführten voltametrischen Apparaten, insbesondere solche für Wasserelektrolyse, können lediglich aus dem Grunde als Zähler im technischen Sinne nicht gelten, weil in ihrem Aufbau auf die für die Zählerpraxis erforderliche Stabilität keine genügende Rücksicht genommen ist; derartige Konstruktionen sind im vorliegenden Werke gar nicht erst behandelt.

Konstruktive Aus-
bildung.

Zweitens muß die Konstruktion des Zählers derartig sein, daß sie den günstigsten Bedingungen des Prozesses Rechnung trägt. Die Elektrodenoberflächen müssen z. B. so bemessen werden, daß die Stromdichte bei der normalen Belastung des Zählers den der Genauigkeit günstigsten Wert hat. Wo Luftsauerstoff schädlich ist, müssen die Gefäße dicht schließend gemacht werden u. a. m. Kurzum, alle Bedingungen, welche die Meßgenauigkeit des Zählers zu erhöhen vermögen, müssen bei der Konstruktion so eingehalten werden, wie sie im vorhergehenden zweiten Teil ermittelt sind.

Aber selbst das in bezug auf Solidität und Meßgenauigkeit aufs Höchste vervollkommnete Voltmeter ist noch immer kein praktischer Elektrizitätszähler, solange nicht die Registrierung des Verbrauches auf eine Art geschieht, welche jederzeitige und unmittelbare Ablesung gestattet. Diese Forderung kommt in der modernen Zählertechnik immer stärker zum Ausdruck. Auch im Bau mechanischer Zähler ist eine fortlaufende Entwicklung nach dieser Richtung zu

Zähler-
ablesung.

erkennen, beginnend mit der primitiven Ablesemethode der ersten Aronschen Zähler, bei denen die Gangdifferenz zweier Uhrwerke als Zeit abgelesen und mit Hilfe von Umrechnungskonstanten und Tabellen in elektrischen Einheiten ausgedrückt wurde; später kamen dann die schleichenden Zeigerwerke mit mehreren Zifferblättern, jedes einer Dezimalstelle entsprechend, welche abwechselnd links- und rechts-herum abgelesen werden mußten, wobei Irrtümer nicht ausblieben; bis man schließlich zum modernsten Zählwerke mit springenden Ziffern gelangte, das in jeder Stellung auf einen einzigen Blick die Zahl der verbrauchten Kilowattstunden (selbst bei Amperestundenzählern) erkennen läßt, ohne daß die Ablesung erst umgerechnet zu werden braucht. Diesen gesteigerten Anforderungen hat natürlich auch der elektrolytische Zähler sich anpassen müssen. Die Zeiten sind für uns vorbei, wo die verbrauchte Elektrizität, wie bei den ersten Edison-Zählern, durch Wägung des Niederschlages ermittelt werden konnte. Fast wie eine Kuriosität wurde dem Verfasser dieses noch vor einigen Jahren (1901) in Philadelphia, U. S. A., bei einer der ältesten Edison-Gesellschaften ein Raum gezeigt, in welchem eine Anzahl Laboranten an der Arbeit waren, die von den Zählerkontrolleuren hereingebrachten Zinkvoltmeterplatten auf chemischen Wagen zu wägen, woraufhin dann die Buchhalterei den Konsumenten die Stromrechnung aufmachte. Natürlich stand diese Abteilung auch schon längst auf dem Aussterbeetat.

Es darf freilich nicht verkannt werden, daß es bei dem elektrolytischen Zähler besonders schwierig ist, die verlangte unmittelbare Ablesung zu verwirklichen, weil sein eigentliches Meßprinzip nicht Bewegung ist. Zur Betätigung von Zählwerken muß man daher entweder den elektrolytischen Zähler erst eine proportionale Bewegung hervorbringen lassen, oder man muß ganz andere Anzeigevorrichtungen anwenden. Beide Wege sind von den Konstrukteuren, teilweise unter Aufwand scharfsinnigsten Erfindergeistes, beschritten worden.

Immerhin ist selbst bei noch so vollkommener Registrierung der elektrolytische Zähler dem mechanischen nicht ganz gleichwertig, sobald die Eichung in Frage kommt. Soll irgend ein Zähler, insbesondere bei kleinen Belastungen, nachgeeicht werden, so kann man mit der Ablesung am Zählwerk nicht auskommen, weil dessen Angaben innerhalb kurzer Beobachtungszeiten nicht genau genug sind. Bei Motorzählern muß man z. B. die Umdrehungen des Ankers, bei Pendelzählern die Schwingungen selbst zählen und diese mit Hilfe der sogenannten „Eichkonstante“ auf die Einheit des Zählwerkes

beziehen. Ein solches Zurückgreifen auf die Grundeinheit ist aber auch beim vollkommensten elektrolytischen Zähler nicht zugänglich, weil die Menge der Ausscheidungsprodukte überhaupt nur auf dem Umwege über das Zählwerk unmittelbar ablesbar ist. Die Eichung des elektrolytischen Zählers, speziell bei geringen Stromstärken, ist daher im allgemeinen zeitraubend und in der Praxis recht unbequem.

Sowohl die Wahl einer geeigneten Registriermethode, wie die ganze konstruktive Ausbildung des elektrolytischen Zählers, hängt aufs engste zusammen mit der Natur der Zersetzungsprodukte, und ganz besonders mit ihrem Aggregatzustande. Wenn in einer Zelle ein Gas entwickelt wird, dessen Quantität registriert werden soll, müssen Zelle und Zählwerk anders beschaffen sein, als wenn es sich um massive Niederschläge handelt; dagegen ist es nebensächlich, ob das Material dieser massiven Niederschläge z. B. aus Zink oder Kupfer besteht bzw. ob das Gas Wasserstoff oder Knallgas ist. Zwischen Gas- und festem Niederschlagszähler rangiert noch, als einzige Zelle mit flüssigem Niederschlag, das Quecksilbervoltmeter.

Einteilung
der Kon-
struktionen.

Hieraus folgt als Einteilungsprinzip für die mannigfachen Konstruktionen elektrolytischer Zähler:

1. Zähler mit festem Niederschlag, im folgenden kurz als „Niederschlagszähler“ bezeichnet;
2. Zähler mit flüssigem Niederschlag (Quecksilberzähler);
3. Zähler mit gasförmigem Niederschlag (Knallgas- oder Wasserstoffzähler).

In dieser Reihenfolge sollen die Gruppen nachstehend behandelt werden.

1. Niederschlagszähler.

Der erste Niederschlagszähler, welcher in die Praxis eingeführt wurde, war gleichzeitig der erste praktische Elektrizitätszähler überhaupt. In Amerika, wo Edison schon früh ein Verteilungssystem zur Versorgung von Städten mit elektrischer Energie durchführte, trat auch gleichzeitig das Bedürfnis nach einer Kontrolle und Registrierung des Konsums einzelner Abnehmer auf, d. h. der Bedarf nach einem billigen und zuverlässigen Zähler. Nach einigem Tasten führte Edison mit Assistenz von A. Kenelly ungefähr im Jahre 1882 diejenige Form des elektrolytischen Zählers in die Praxis ein, welche kurzweg unter der Bezeichnung „Edison-Zähler“ berühmt geworden, und eigentlich nichts weiter ist, als ein einfaches Niederschlags-Voltmeter in ursprünglichster Form. (Zum ersten Mal im Jahre

Der Edison-
zähler.

1883 in Pearl Station, New York, praktisch verwendet.) Fig. 16 zeigt eine Ansicht des Apparates. Derselbe besteht aus zwei nebeneinanderstehenden Zellen, welche von ein und demselben Hauptstromwiderstand abgezweigt sind. Die Verwendung von zwei gleichen Zellen (übrigens nur bei den größeren Typen) hat, abgesehen von der Reserve, den Zweck, daß der Beamte des Elektrizitätswerkes zum Zwecke der in der Zentrale vorzunehmenden Ablesung allmonatlich abwechselnd das eine oder das andere Gefäß herausnehmen kann. In dem D. R. P. Nr. 18671 vom 2. Juli 1881 hatte Edison ursprünglich ebenfalls zwei, aber verschiedenen belastete Zellen angenommen (Fig. 17), denn es sollte dort die eine Zelle durch die andere kontrolliert werden; in der definitiven Ausführung sind die beiden Zellen aber identisch ausgeführt, da sie für einander eintreten sollen. Vor jede Zelle ist in der Zweigleitung eine Kompen-

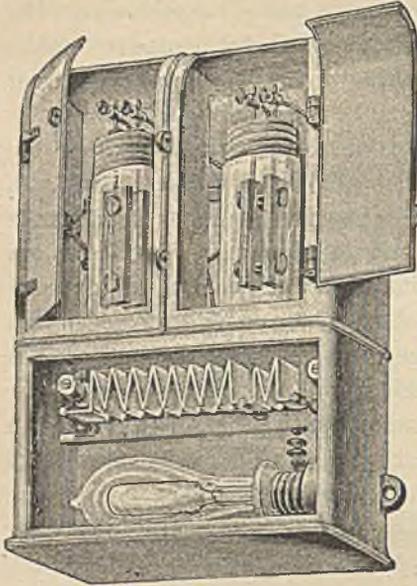


Fig. 16.

sationsspule vorgeschaltet. Ferner ist der in Teil I, S. 20, beschriebene Thermostat eingebaut, um das Einfrieren der Lösung im Winter zu verhindern. Die Zellen (Glaszylinder) sind in einem Kasten aus paraffiniertem Holz oder aus Eisen untergebracht. Der Deckel für jedes Gefäß besteht ebenfalls aus Glas und wird festgehalten durch einen Blechring, der mit umgebogenem Rande auf das Außengewinde des Glases aufgeschraubt ist. Im Deckel sind zwei Löcher zur Durch-

die beiden Zellen aber identisch ausgeführt, da sie für einander eintreten sollen. Vor jede Zelle ist in der Zweigleitung eine Kompen-

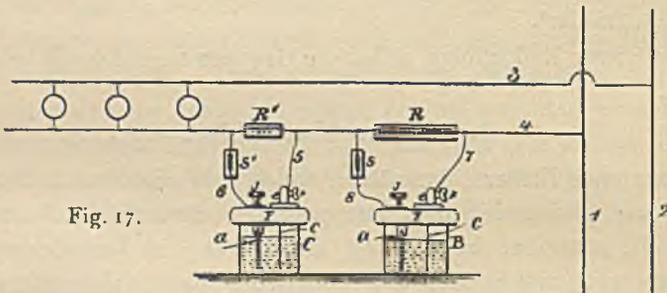


Fig. 17.

sationsspule vorgeschaltet. Ferner ist der in Teil I, S. 20, beschriebene Thermostat eingebaut, um das Einfrieren der Lösung im Winter zu verhindern. Die Zellen (Glaszylinder) sind in einem Kasten aus paraffiniertem Holz oder aus Eisen untergebracht. Der Deckel für jedes Gefäß besteht ebenfalls aus Glas und wird festgehalten durch einen Blechring, der mit umgebogenem Rande auf das Außengewinde des Glases aufgeschraubt ist. Im Deckel sind zwei Löcher zur Durch-

führung der Zuleitungen, der Verschuß wird durch Korkstopfen und Kautschukringe abgedichtet. Die Elektroden wurden, nachdem Edison lange Zeit mit Kupfer experimentiert hatte, aus Zinkplatten gemacht, die zunächst aus dickem Blattszink gestanzt und gemäß D.R. P. Nr. 20823 vom Jahre 1881 amalgamiert wurden. Da aber die Amalgamierung zu häufig erneuert werden mußte, wurde schließlich eine Legierung von 98% Zink und 2% Quecksilber hergestellt, welche eine weniger häufige und gründliche Amalgamierung verlangt. Die Lösung bestand aus Zinksulfat, anfangs von 10proz. Konzentration; später wurde der Gehalt verdoppelt und bis auf 25% gebracht.

Für Dreileiterschaltung sind zwei an die beiden Außenleiter anzuschließende Zähler in einen einzigen Apparat zusammengebaut, welcher im unteren Raume zwei Shunts, im oberen vier Zellen vereinigt. Der Nulleiter ist durch den Zähler geführt, die Glühlampe zwischen ihm und einen Außenleiter geschaltet.

Ursprünglich wurde der Edison-Zähler für verschiedene Belastungen in mehreren Größen ausgeführt, welche sich durch die Dimensionen der Zinkelektroden und der Zellgefäße, also auch den inneren Widerstand, unterschieden; dabei blieb das Verhältnis der gesamten Widerstände im Haupt- und Nebenschlußkreise konstant, und war so gewählt, daß $\frac{1}{975}$ des Hauptstromes durch den Zähler ging (entsprechend 1,224 mg Zinkniederschlag pro Amperestunde im Hauptkreise). Bei den von der „Deutschen Edisongesellschaft“ an die „Städtischen Elektrizitätswerke“, Berlin, im Jahre 1885 gelieferten Zählern betrug dies Verhältnis $\frac{1}{912}$. Über die einzelnen Typen s. die im Anhang abgedruckte „Instruktion“ (S. 161). Je größer die Zählertype, desto mehr betrug das Niederschlagsquantum bei einem bestimmten Belastungsgrad. Später fand man es praktischer, die Zelle in einer einzigen Abmessung herzustellen und entsprechend der Normalbelastung, für die der Zähler bestimmt war, nur den Shuntwiderstand und -querschnitt zu variieren. Dies gab vier Normalgrößen, als Nummer 1, 2, 4 und 8 bezeichnet, für eine Belastung von 20, 40, 80 und 160 Ampere. Der Shuntwiderstand wurde hierbei so bemessen, daß Vollbelastung stets einen Spannungsabfall von 0,4 Volt erzeugte; da der absolute Widerstand des Zählerkreises immer der gleiche blieb (er betrug 49Ω , wovon $46,5 \Omega$ auf die Kompensationspule und $2,5 \Omega$ auf die Zelle entfielen), war auch bei demselben Belastungsgrad der Niederschlag für alle Größen derselbe (10 mg pro Stunde bei Vollbelastung). Nur die Konstante des Zählers war verschieden: 10 mg Zink bedeuteten eben bei Zähler Nr. 2 = 40 Amperestunden, bei Nr. 4 = 80 Amperestunden usw. Die Meßgenauigkeit

Ausgeführte
Größen.

des Zählers bleibt auf diese Weise für alle Größen prozentual dieselbe. (Vgl. Fodor, „Die elektrischen Verbrauchsmesser“, Wien 1891.)

Nach den in der Literatur gemachten Angaben ist die Meßgenauigkeit des Zählers recht günstig. Fig. 18 gibt eine Fehlerkurve, welche dem Vortrage von W. C. Jenks, „Six years practical experience with the Edison Chemical Meter“ (Electrical World 13 [1889], S. 8, Übersetzung in Elektrotech. Ztschr. 1889, S. 209) entnommen ist. Ebendaher stammt auch die Darstellung der Temperaturkompensation beim Edison-Zähler nach Fig. 19. Weitere Literatur findet man bei Kenelly, „On the Standard Edison electrolytic meter“ (Electrical World 16 [1890], S. 230).

Praktische Anwendung.

Der Zähler war nicht nur in Amerika, sondern auch in den ehemals größten Zentralstationen

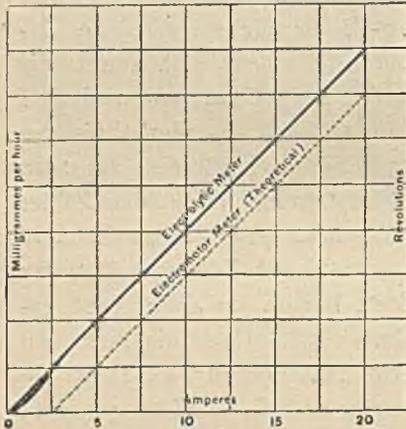


Fig. 18.

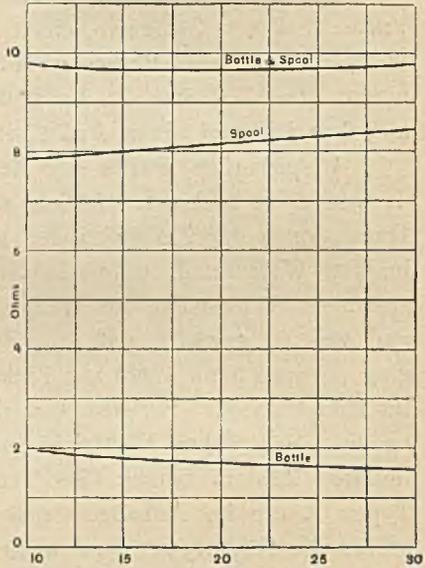


Fig. 19.

Europas (Berlin, Mailand, Athen u. a. m.) eingeführt. In Berlin wurden mit Schreiben des Magistrats vom 23. Mai 1885 auf Grund der vergleichenden Prüfungen seitens einer hierzu eingesetzten Kommission „der elektrische Meßapparat von Edison“ und der Dr. Aronsche Elektrizitätszähler „bei sorgfältiger Herstellung und bei guter Handhabung vorläufig als hinreichend zuverlässig bezeichnet“ und daher für Anschlußanlagen genehmigt. Über die Aufstellung und Behandlung der Elektrizitätsmesser sowie über die Berechnung des Stromverbrauches wurde gleichzeitig eine „Instruktion“ herausgegeben, welche wegen des historischen Interesses, das sie besitzt, am Schluß dieses Teiles als Anlage beigegeben ist (s. S. 157 ff.). Betriebsdirektoren von Ruf, wie z. B. Fodor, sagen ihm viele Vorzüge nach. In seinem

zu erkennen. Im oberen Teil des Wagebalkens befindet sich der Shuntwiderstand 29. 3 ist die Meßelektrode, an dem feinen Draht 8 und Haken 7 im Schneidenlager 9—18 des einen Wagenbalkens schwebend aufgehängt. Der andere Balken trägt eine Schale 20, auf welche von außen ohne Öffnung des Kastens größere Gewichte 24 durch einfaches Drehen herausragender Handgriffe aufgelegt bzw. entfernt werden können, während eine Kette 25 zur feineren Abgleichung durch Verschiebung vom Stab 26, ebenfalls von außen her, Glied für Glied dazugegeben werden kann. Jedes Glied hat ein bestimmtes Gewicht, das aufgelegte Gesamtgewicht kann an der Stellung des Stabes abgelesen werden. Bei Umrechnung der Gewichte in elektrische Einheiten ist zu beachten, daß hier nicht einfach das elektrochemische Äquivalent in Rechnung zu setzen ist, sondern die Wägung,

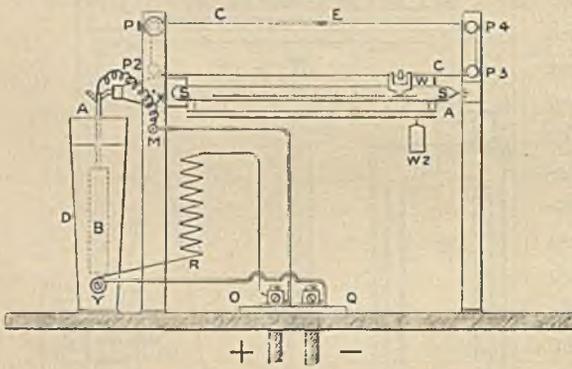


Fig. 21.

welche in Flüssigkeit vorgenommen wird, zuvor auf Luft reduziert werden muß. Bedeutet g das abgelesene Gewicht in g , s das spezifische Gewicht der Lösung, S das des Metalles, so ist das wirkliche Gewicht

$$G = \frac{g \cdot S}{S - s} = g \frac{1}{1 - \frac{s}{S}}$$

d. h. das wirkliche Gewicht ist also um den Faktor $\frac{1}{1 - \frac{s}{S}}$ größer als

das abgelesene. Für Kupfer in Kupfersulfatlösung ($1/2$ normal, 125 g krist. Salz pro Liter) beträgt der Faktor ca. 1,14, für Zink in $1/2$ normaler Zinksulfatlösung ca. 1,18, homogene Lösungen vorausgesetzt.

Von einer Einführung dieses Zählers in die Praxis ist nichts bekannt. Dagegen hat sich ein anderer Zähler, der genau auf derselben Entwicklungsstufe steht, in England anfänglich gut eingebürgert, nämlich der Schattnerzähler, dessen Erfindungsgedanke hauptsächlich im Engl. Pat. Nr. 16875 vom 4. Aug. 1898 niedergelegt ist.

Der Schattnerzähler besteht aus einer sogenannten „römischen“ oder „Schnellwage“, d. i. „ein zweiarmer ungleicharmiger Hebel, an dessen kürzerem Arm die zu wägende Last hängt, welche durch ein einziges, am längeren Arm verschiebbares Gewicht, den Läufer, im Gleichgewicht gehalten wird.“ Drehbar gelagert ist der Hebel bei x

Schattner-
zähler.

(Fig. 21), sein kürzerer Arm trägt die als Meßelektrode dienende Kupferanode B , die in dem gleichzeitig als Kathode benutzten Kupfergefäß D aufgehängt ist. Der rechte längere Arm trägt eine doppelte Skala SS , oben zum Gewicht W_1 , unten zu W_2 gehörig. Die obere Skala hat 100 Teilstriche bei einer Länge von 5", also $\frac{1}{20}$ " von Teilstrich zu Teilstrich, was hinreichend genaue Ablesung zuläßt; das zugehörige Gewicht ist so gewählt, daß jede Teilung eine BOT-(Board of Trade)-Einheit (= Kilowattstunde) bedeutet. Die untere Skala hat nur 10 Teilstriche auf die gleiche Länge von 5", dafür ist

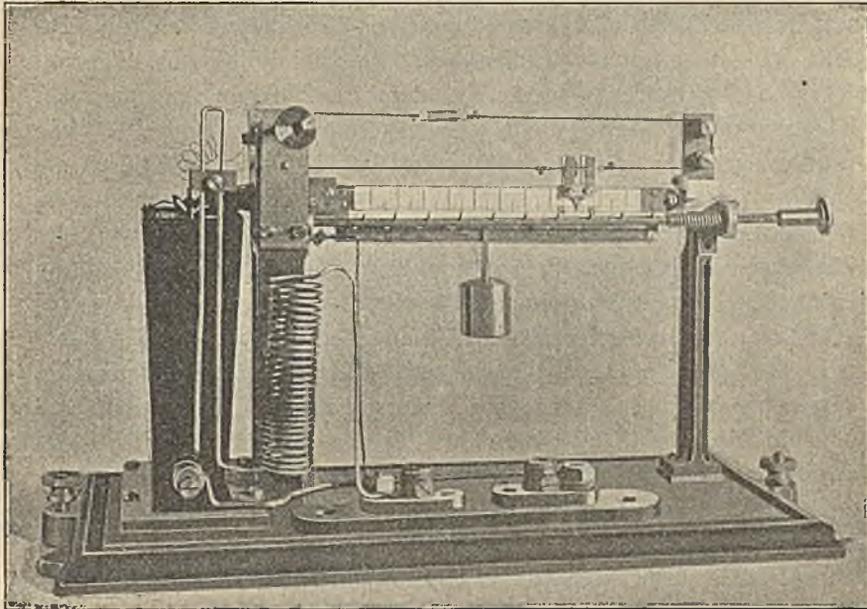


Fig. 22.

das zugehörige Gewicht W_2 zehnmal so groß wie W_1 ; jeder Teilstrich bedeutet also hier 100 BOT-Einheiten. Die Ablesung (Wägung) geschieht nun folgendermaßen: Das grobe Gewicht W_2 wird vermittelst der in der Ansicht Fig. 22 erkennbaren Einrichtung, welche der Reiterverschiebung bei chemischen Wagen entspricht, von außen her gehoben und bis zu einem anderen Teilstrich geführt, welcher der neuen Gleichgewichtslage besser entspricht. Das feine Gewicht W_1 ist als Gleitgewicht ausgebildet und wird zur genauen Abgleichung folgendermaßen eingestellt: mit einer Schnur ohne Ende, welche durch eine Feder E gespannt gehalten wird und um die Rollen P_1, P_2, P_3 und P_4 läuft, läßt sich das Gewicht auf der Skala verschieben,

sobald ein auf P_1 mit einem langen Stift aufgesetzter Knopf, der aus dem Gehäuse heraustritt, gedreht wird. Die Schnur ist nicht am Gewicht selbst befestigt, weil sonst Wägefehler entstünden, sondern eine auf der Schnur aufgespannte Nase spielt zwischen zwei Anschlägen des Gewichtes. Die Zelle liegt im Nebenschluß zum Shuntwiderstand R , der zwischen die Klemmen O und Q gelegt ist; ein Vorschaltwiderstand (Kompensationswiderstand) findet merkwürdigerweise nicht Verwendung, die Temperaturkompensation kann also bei diesem Zähler nur mangelhaft sein. Der Spannungsabfall im Shuntwiderstand wird proportional derjenigen Spannung bemessen, für welche der Zähler in Kilowattstunden eingerichtet werden soll. Bei 100 Volt ist er für alle Größen = 0,7 Volt bei Vollast, bei 200 Volt 1,4 Volt. Infolgedessen beträgt bei doppelter Netzspannung auch der Zählerstrom und daher die Niederschlagsmenge das Doppelte. Wir werden später bei dem sog. „Wrightschen (Quecksilber-)Zähler“ ein anderes System der Eichung in Kilowattstunden kennen lernen, welches den verschiedenen Netzspannungen durch Änderung des Zählerkreiswiderstandes Rechnung trägt; das Niederschlagsquantum ist dann auch wieder für einen 200 Voltzähler doppelt so groß wie bei 100 Volt. Das beim Schattnerzähler adoptierte System hat den Nachteil, daß auch noch verschiedene Größen des Shuntwiderstandes vorgesehen werden müssen; der Widerstand des Zählerkreises muß ohnehin für jeden Zähler individuell bemessen werden, daher ist es zweifellos bequemer, hierbei sofort auch der Netzspannung Rechnung zu tragen. Die Meßgenauigkeit pro Kilowattstunde bleibt in beiden Fällen dieselbe für alle Spannungen.

Die Kapazität des Schattnerzählers beträgt 1000—1100 Kilowattstunden für Größen bis 10 Ampere, 2200 bei 25 Ampere. Ist die Kapazitätsgrenze erreicht, so wird die ganze Zelle durch leichte Handgriffe gegen eine neue ausgewechselt, die zum Preise von ein paar Mark käuflich ist. Dagegen soll die Kupfersulfatlösung (vom spez. Gewicht 1,080), welche durch Auflösung des Salzes in 1%igem schwefelsauren Wasser hergestellt wird, jahrelang vorhalten, wenn eine dünne Lage Maschinenöl auf die Oberfläche gegossen und dadurch Verdunstung vermieden wird.

Nach ähnlichem Prinzip ist der Elektrizitäts-Selbstverkäufer oder „Prepayment-Meter“ (im Gegensatz zu dem oben beschriebenen „Standard-Meter“) der Long-Schattner Co. gebaut, der durch Engl. Pat. Nr. 14107 vom 25. Juni 1898 (identisch mit Am. Pat. Nr. 618699 vom 18. Juli 1898) und Engl. Pat. Nr. 22603 vom 27. Oktober 1898 geschützt ist.

Selbstverkäufer oder Elektrizitätsautomaten sind den automatischen Gaszählern nachgebildet, welche nach Einwurf eines Geldstückes die Entnahme von Gas gestatten und den Konsum selbsttätig wieder absperren, sobald ein dem Geldeswert entsprechendes Quantum entnommen ist. Derartige Automaten sind für die Elektrizitätswerke sehr bequem, weil sie das Ausstellen und Einziehen von Rechnungen ersparen; auch fällt es manchem Konsumenten leichter, seinen Konsum durch häufigen Einwurf kleiner Geldstücke von Fall zu Fall zu bestreiten, als eine verhältnismäßig hohe Monats- oder Quartalsrechnung mit einer einzigen Zahlung zu begleichen.

Die günstigen Erfahrungen, die man anfänglich mit Gasautomaten machte, haben zur Einführung von Elektrizitätsautomaten, zunächst in England, ermutigt. Die Hauptschwierigkeit aller dieser Apparate besteht darin, daß jede Möglichkeit für Hinterziehung oder Betrug seitens des Konsumenten durch geeignete Konstruktion absolut vermieden sein muß. Für den Erfolg dieses Tarifsystems ist es ferner von großer Wichtigkeit, die Münzeinheit für den Automaten der Eigenart und Zahlungsfähigkeit des Publikums gemäß zu wählen.

Der Long-Schattner-Selbstverkäufer beruht auf dem einfachen Gedanken, die Gewichte der Wage im Standardzähler durch das eingeworfene Geldstück zu ersetzen. Durch Einwurf der Münze wird die Seite des Wagebalkens, welche die Anode trägt, beschwert, erlangt das Übergewicht und bewirkt gleichzeitig Stromschluß. In dem Maße, wie nun unter Stromdurchgang die Anode an Gewicht verliert, schwingt die Wage allmählich wieder in die Gleichgewichtslage zurück. Dabei wird schließlich ein Punkt erreicht, wo der Stromkreis wieder unterbrochen wird, nämlich sobald der Geldeswert an Strom geliefert ist.

von Long-
Schattner.

Der Long-Schattner-Automat ist in Fig. 23 und 24 schematisch dargestellt. A ist der bei X gelagerte Wagebalken, an dessen langem Arm die Anode B aufgehängt ist, ganz wie beim Schattnerzähler. Das Gewicht C hält ihr am kurzen Arm das Gleichgewicht. K und E sind Behälter für die eingeworfenen Geldstücke, welche letztere der Zählerkontrolleur bei der Leerung durch genau entsprechende Gewichte ersetzen muß. F_1 und F_2 sind Näpfchen von verschiedener Höhe; das größere F_1 ist ganz, das kleinere F_2 halb mit Quecksilber gefüllt. H_1 und H_2 sind leitend verbundene Kontakte, am äußersten Ende des langen Wagearmes befestigt. R_1 ist der Shuntwiderstand, R_2 ein zwischen die Quecksilbernäpfe gelegter großer Vorschaltwiderstand. Der Hauptstrom tritt in den Apparat bei Y ein und bei F_2 aus. Wie man sieht, ist F_1 mit F_2 durch zwei Wege

verbunden: einmal durch den hohen Widerstand R_2 , sodann über die Brücke $H_1 H_2$; letzteres aber nur, wenn der Arm tief genug steht, um auch in F_2 Kontakt zu geben und den Widerstand R_1 kurz zu schließen. Dies ist der Fall, sobald ein Geldstück eingeworfen wird. Nachdem dann das bezahlte Quantum an Strom entnommen und die Anode entsprechend leichter geworden ist, wird

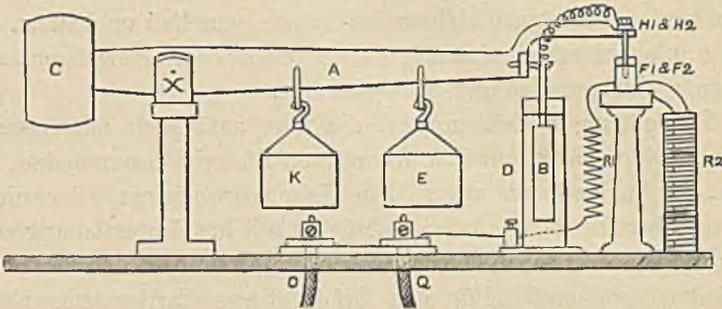


Fig. 23.

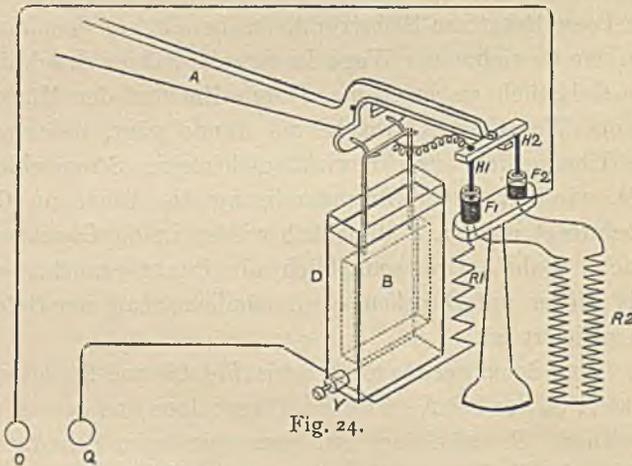


Fig. 24.

der Kontakt bei F_2 infolge Rückschwingens des Wagebalkens wieder unterbrochen; der Hauptstrom muß nunmehr durch R_2 und wird erheblich geschwächt. Die Stromzufuhr wird also nach Entnahme des bezahlten Quantums nicht einfach abgesperrt, sondern nur so vermindert, daß die angeschlossenen Lampen dunkel brennen. Dadurch wird der Konsument zunächst darauf aufmerksam gemacht, daß ein neuer Geldeinwurf erforderlich ist, ohne gleich der Unannehmlichkeit vollkommener Dunkelheit ausgesetzt zu werden; ein psychologisch sehr fein ausgedachter Trick.

Eine Ansicht des Apparates gibt Fig. 25. Im äußeren Aufbau gleicht dieser Selbstverkäufer vollkommen dem Schattnerzähler. Sein Preis ist etwas niedriger als der des Standardzählers. In England sind während der ersten drei Jahre seines Bestehens ca. 5000 Stück abgesetzt worden.

Ein Selbstverkäufer ganz ähnlichen Systems ist im Engl. Pat. 974 vom Jahre 1899 (also später als der Long-Schattner-Automat) beschrieben; als Erfinder sind Terrey und Philipps angegeben. Die

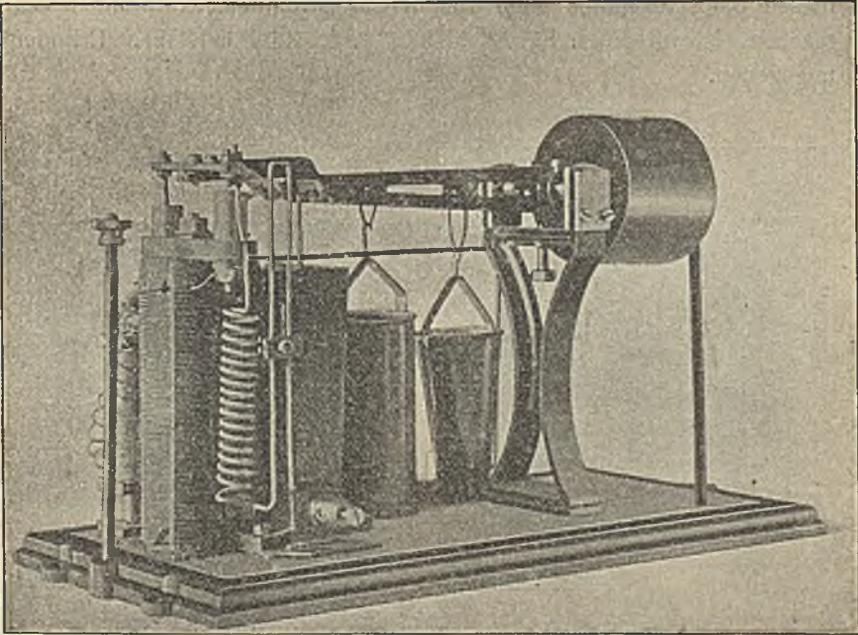


Fig. 25.

Konstruktion sieht zwei Zellen vor; an jedem Ende des Wagebalkens ist eine Elektrode aufgehängt. Je nach der Stellung des Balkens taucht die eine oder die andere Elektrode in ihre Zelle und schaltet den Strom ein. Die Wage wird, ähnlich wie bei Long-Schattner, durch das auf der einen oder anderen Seite eingeworfene Geldstück zum Ausschlagen gebracht.

Ein anderer Selbstverkäufer, der in die Praxis Eingang gefunden hat, stammt von Mordey & Fricker und ist im Engl. Pat. Nr. 15704 v. J. 1904 beschrieben. Er beruht darauf, daß nach Einwurf des Geldstückes ein Schalter gedreht werden kann, und durch diese (begrenzte) Drehung gleichzeitig ein Kupferstreifen um ein bestimmtes Stück abgerollt wird, das dann als Anode in eine elektrolytische Zelle

Mordey-
Fricker-
Selbst-
verkäufer.

(in Hauptstromschaltung) eintaucht. Man erhält nun solange Strom, bis die ganze Anode aufgelöst und der Kreis dadurch unterbrochen wird. Die gesamte abgerollte Länge, das Maß für den Gesamtverbrauch kann jederzeit abgelesen werden. Der Apparat dürfte insofern nicht ganz zuverlässig sein, als der Strom das Anodenblech niemals über die ganze Anodenfläche gleichmäßig angreift, vielmehr es meistens vorzeitig an einer Stelle durchfrisst.

Ein geistreicher, wenn auch wenig aussichtsvoller Versuch, diesen Selbstverkäufer auch für Wechselstromnetze anwendbar zu machen, ist im Engl. Pat. Nr. 1963 v. J. 1906 derselben Erfinder angegeben.



Fig. 26.

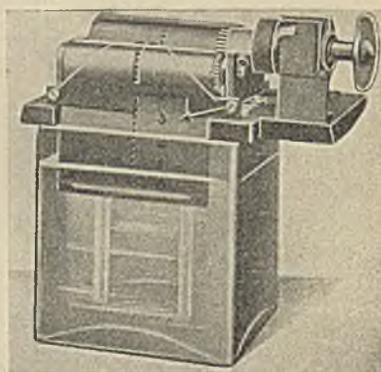


Fig. 27.

Der Gleichstrom-Automat wird durch die Mordey-Fricker Electricity Meter Co. Ltd., London, mit Erfolg vertrieben. Seine äußere Ausführung zeigt Fig. 26, die innere Konstruktion Fig. 27. Je nach der Münzeinheit werden vier verschiedene Größen gebaut.

Keiner der vorher beschriebenen Elektrizitätszähler war für unmittelbare Ablesung eingerichtet. Bedeutet auch der Schattnerzähler in dieser Hinsicht schon einen gewissen Fortschritt gegenüber dem alten Edisonzähler, so macht er immerhin zum Wägen und Umrechnen ein besonders geschultes und daher kostspieliges Personal nötig, und erlaubt auch den Konsumenten nicht ohne weiteres, sich über den jeweiligen Zählerstand zu informieren. Die Weiterbildung des Niederschlagszählers in der oben (vgl. S. 73f.) gekennzeichneten

Richtung ist denn auch sehr eifrig betrieben worden. Leider haben aber die Konstruktionen, welche dabei geschaffen wurden, für die Praxis gar keine Bedeutung erlangen können, weil sie sich fast ausnahmslos als viel zu kompliziert erwiesen.

Die Möglichkeit direkter Anzeige des Verbrauches ist bei einem Niederschlagszähler dadurch gegeben, daß man die Veränderungen der Elektroden infolge der Elektrolyse (Gewichtszu- oder abnahme) zur Einleitung von Bewegungen verwertet und letztere dann auf eine Registriervorrichtung (Zeiger- oder Zählwerk) überträgt.

Das einfachste Mittel zur Lösung dieser Aufgabe bietet die bekannte „Federwage“; hängt man die Meßelektrode an einer Schraubenfeder auf, so zeigt letztere durch ihre Verkürzung oder Verlängerung an einer dahinter angebrachten Skala die durch die Elektrolyse bewirkte Gewichtsveränderung an. Eine solche Konstruktion hat ursprünglich Edison im Am. Pat. 406824 vom 31. Januar



Fig. 28.

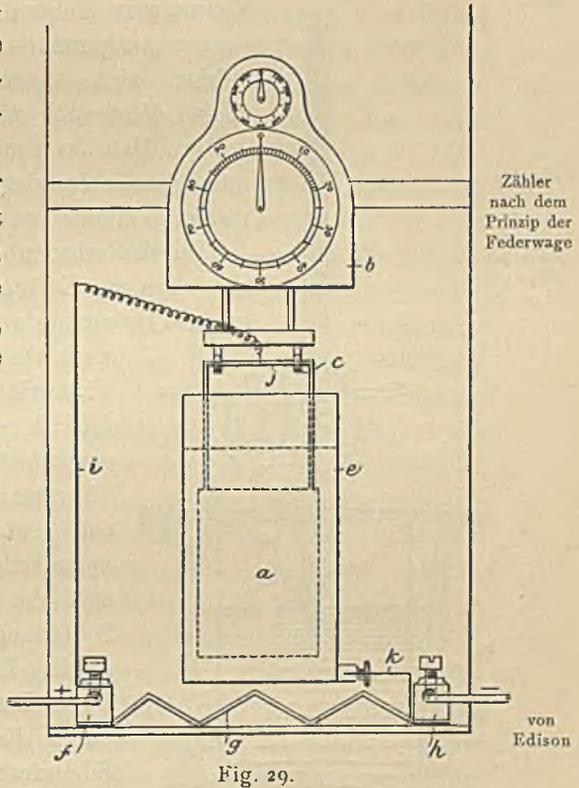


Fig. 29.

Zähler nach dem Prinzip der Federwage

von Edison

von Schattner.

1881 vorgeschlagen. Fig. 28 ist dieser Patentschrift entnommen. Dasselbe Prinzip mit etwas veränderter Registrierung hat sich viel später Schattner im Engl. Pat. Nr. 22163 vom Jahre 1899 schützen lassen (Fig. 29). Die Meßplatte *a* wird von der Wage *b* an einem Joch *j* mittels Bügel *c* getragen, dessen Auflage am besten schneidelförmig ausgebildet wird. *g* ist der Shuntwiderstand, zu dem der Zähler parallel liegt. Um den Meßbereich möglichst groß zu machen, erhält die Wage eine zweite Skala, welche volle Umdrehungen des ersten Zeigers zeigt. Die Eichung der Skalen in elektrischen Einheiten wird am zweckmäßigsten empirisch durch Belastung der Wage

mit Normalgewichten vorgenommen. Die Einstellungspunkte werden markiert, und die zugehörigen Gewichte in elektrischen Einheiten ausgedrückt. Für die Umrechnung gilt wieder das auf S. 79f. Gesagte. Leider sind Konstruktionen, welche auf dem Prinzip der Federwaage basieren, für die Zählerpraxis allgemein nicht brauchbar, weil eine empfindliche Feder bei der ständigen Belastung durch die Meßelektrode ihre Elastizität rasch verliert und die Konstante verändert.

Nimmt man andererseits die Feder so kräftig, daß sie von der permanenten Belastung praktisch nicht affiziert wird, so reagiert sie wiederum auf geringen Verbrauch nicht mit hinreichendem Ausschlag. Man hat also nur die Wahl zwischen einem unempfindlichen oder einem unzuverlässigen Apparat, und keiner von beiden ist akzeptabel.

Durch Nachschub der Anode infolge ihres Eigengewichtes will E. Grassot den elektrolytischen Vorgang in Bewegung umsetzen und auf ein Registrierwerk übertragen (D.R.P. Nr. 60 276 vom

12. April 1891). Ein geschärfter Silberdraht *b* (s. Fig. 30) als Anode ruht auf einem festen Ansatz *c* und gleitet in seiner Führung, der Glasröhre *B*, in dem Maße nach, wie der Stromdurchgang seine Spitze reduziert. Beim Nachrutschen soll nun der Draht durch Reibung eine Scheibe oder Rolle *d* in Bewegung setzen, die ihre Drehung auf ein Zählwerk überträgt. Die Kapazität des Zählers ist aber durch die höchst zulässige Länge des Silberdrahtes stark begrenzt. Im übrigen ist diese Konstruktion, welche nur der Vollständigkeit halber hier Erwähnung

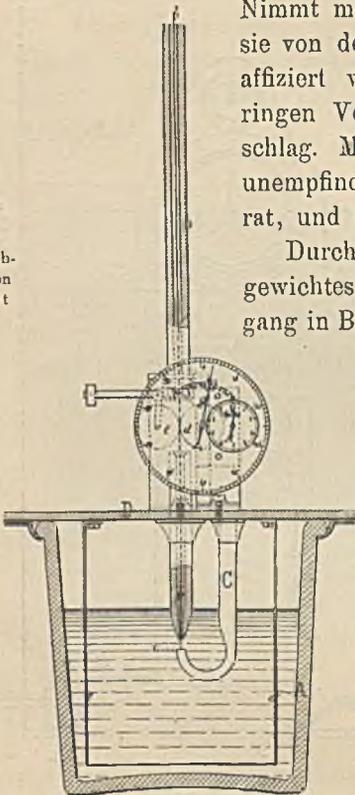


Fig. 30.

findet, eine echte Papiererfindung. Die kleinste Klemmung oder Reibung dürfte schon genügen, um den ganzen subtilen Apparat außer Funktion zu setzen, da die wirksame Kraft, welche die Bewegung hervorruft, nämlich das Eigengewicht des Drahtes, viel zu gering ist.

In derselben Weise lassen Mordey & Fricker im Engl. Pat. Nr. 15704 v. J. 1904 ein auf isolierender Unterlage aufruhendes Kupferrohr am gestützten Ende vom Strom auflösen und nachsinken. Diese Bewegung wird dann mit Hilfe einer auf das Rohr aufgesetzten Schnecke mit Schneckenrad auf eine Anzeigevorrichtung übertragen.

Nachschub-
zähler von
Grassot

und
Mordey-
Fricker.

Dieser Konstruktion haftet aber der gleiche prinzipielle Mangel an, wie der vorerwähnten.

Den bis hierher beschriebenen Apparaten mit direkter Ablesung haftet noch der Nachteil geringer Kapazität an. Wir kommen jetzt zu Konstruktionen mit direkter Registrierung bei praktisch ebenso unbegrenzter Kapazität, wie die mechanischen Zähler besitzen.

Voran steht der „rotierende elektrolytische Zähler“, eine Kon-
struktio- Rotierende
n, die in ihrer genialen Einfachheit theoretisch eine ideale Zähler
Lösung zu sein scheint, aber zweifellos an physikalischen Schwierigkeiten gescheitert ist. Der Gedanke des elektrolytischen Rotationszählers ist ungefähr so alt, wie der elektrolytische Zähler überhaupt. Das Recht der Priorität gebührt T. Sprague, der im Engl. Pat. Nr. 4762 vom Jahre 1878 die Idee schon ganz klar mit den Worten niedergelegt hat: „Ich kann auch Metallzylinder verwenden, welche so auf eine (sc. horizontale) Achse montiert sind, daß sie in dem Maße rotieren wie die Gewichtsänderung an den nächsten (d. h. den Elektroden am nächsten gelegenen) Teilen die Lage des Schwerpunktes verändert; der wesentliche Punkt meiner Erfindung ist dabei die Einleitung einer Bewegung in einem Räderwerk durch Auflösung und Niederschlag an Metallelektroden.“ Es handelt sich hiernach offenbar um folgenden elektrolytischen Vorgang: In einer Zelle hängen einander gegenüber zwei Metallelektroden, zwischen denen der Strom übergeht. Bringt man in den Weg der Stromlinien einen horizontal gelagerten Metallzylinder, der den Elektroden seinen Mantel zukehrt, so wird er als sogenannte „Zwischenelektrode“ wirken, d. h. ein Teil der Stromlinien wird an der einen Mantelseite des Zylinders eintreten und ihn auf der anderen verlassen. Diejenige Mantelseite, welche der Anode gegenüber liegt, wird also kathodisch, die andere anodisch polarisiert, und es tritt an der ersteren Ausfällung, an der zweiten Auflösung von Metall ein. War nun der Zylinder ursprünglich genau ausbalanciert, so wird sein Schwerpunkt jetzt nach der kathodischen Hälfte verlegt; die hierdurch verursachte Drehung exponiert den Stromlinien wieder neue Stellen, an denen sich dasselbe Spiel wiederholt usw., so daß die Drehung des Zylinders während des Stromdurchganges kontinuierlich wird. Eine Figur ist der Spragueschen Patentschrift nicht beigegeben, auch nichts weiteres über die konstruktive Durchbildung erwähnt.

von
Sprague.

Mit konstruktivem Können wurde die Sache erst von Edison angefaßt und zum Gegenstand eines Patentes gemacht (D. R. P. Nr. 24331 vom 8. Februar 1883 bzw. Am. Pat. Nr. 406825 vom 13. September 1882). Ein an beiden Enden offener Hohlzylinder nach Sprague, Weiter-
bildung
durch
Edison.

der sich in einer Flüssigkeit bewegt, hat bei seiner Umdrehung Arbeit zu leisten, um die Reibung der Flüssigkeit an seiner Oberfläche, sowie die Lagerreibung zu überwinden. Diese Arbeit A muß aber, wenn Proportionalität zwischen der Umdrehungszahl und der Leistung bei allen Belastungen (Geschwindigkeiten) bestehen soll, d. h. wenn die Stromstärke J bezw. das ihr entsprechende Niederschlagsquantum die Bedingung $J = K \cdot v$ erfüllen soll, $A = J \cdot v = K v^2$ sein, wobei K eine Konstante und v die Umdrehungsgeschwindigkeit ist. Der Ausdruck $K v^2$, als „Bremsarbeit“ bezeichnet, wird beispielsweise beim Motorzähler durch die Wirbelstrombremsung mathematisch genau verwirklicht; dieselbe muß auch stets so groß sein, daß die unregelmäßige Lagerreibung, welche von Zufälligkeiten abhängt und keine eindeutige Funktion der Geschwindigkeit ist, ihr gegenüber vollständig verschwindet.

Es muß also auch beim elektrolytischen Rotationszähler die Lagerreibung so klein wie möglich gehalten und eine eigentliche „Bremsarbeit“ eingeführt werden. Als solche bleibt zunächst noch die Reibung der Zylinderoberfläche in der Flüssigkeit, die, wenn auch an sich gering, an der Peripherie angreift und daher mit dem größten Hebelarm wirkt, also immerhin ein erhebliches „Reibungsmoment“ ergeben kann. Aber auch diese Reibung ändert sich in unkontrollierbarer Weise, weil sie sehr stark von der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit des Mantels abhängt. Je nachdem, ob der elektrolytische Niederschlag körnig, kristallinisch oder glatt ausfällt, ist der Reibungswiderstand größer oder kleiner; er wird also von der Stromdichte, der jeweiligen Konzentration usw. stark beeinflußt. Einem Zähler, der auf diese Art Bremsung angewiesen ist, wäre also noch kein proportionaler Gang gesichert.

Dies erkannt zu haben, ist Edisons volles Verdienst und zwar zu einer Zeit, als die Wirbelstrombremsung des Motorzählers noch nicht ausgearbeitet war. Edison schuf die fehlende proportionale Bremsung, indem er den Zylinder mit einer gewissen Anzahl plattenartiger Speichen versah, „die sich mit dem Zylinder in der dem Durchgang der Speichen einen nicht unbeträchtlichen Widerstand entgegengesetzten Flüssigkeit bewegen“. Er bemerkt in der Patentschrift ausdrücklich: „Der Hauptteil der zu verrichtenden Arbeit bei dem Voltameter besteht in der Drehung der breiten Speichen in der Flüssigkeit, so daß die Reibung der Zylinderachse in den Lagern zu einem unwichtigen Faktor wird und alle Veränderungen derselben unberücksichtigt bleiben können“ (vergl. Amer. Pat. Nr. 406825; in der Deutschen Patentschrift ist gerade bei

Einführung
der
Bremsarbeit.

diesem Passus der Sinn vollständig entstellt). Wie man sieht, hat Edison zum mindesten die Aufgabe richtig formuliert.

In wieweit allerdings die von ihm eingeführte Bremsarbeit der gestellten Bedingung entspricht, d. h. der zweiten Potenz der Geschwindigkeit proportional ist, erscheint fraglich. Die Mechanik lehrt, daß die Widerstandsarbeit oder der Widerstand, welcher der Bewegung eines an allen Seiten von der Flüssigkeit umgebenen festen Körpers (Schaufel) entgegenwirkt, ungefähr proportional ist dem Quadrat der relativen Geschwindigkeit des Körpers in bezug

auf die Flüssigkeit (siehe z. B. Ritter, Techn. Mechanik, 1892, § 216). Aber die Verhältnisse des mit Schaufeln versehenen Zylinders sind noch keineswegs dieselben wie bei der Flüssigkeitsbremsung einer freien Schaufel. An den Stirnflächen des bewegten Zylinders treten Flüssigkeitswirbel u. dgl. Störungen auf, deren Einfluß von

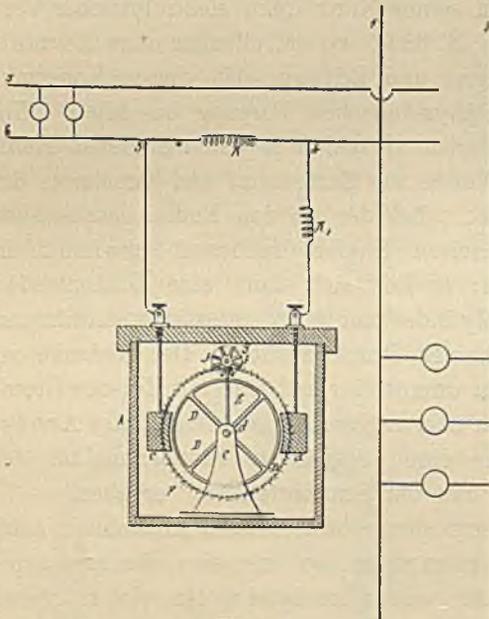


Fig. 31.

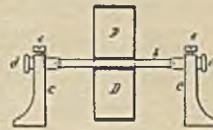


Fig. 32.

der Länge des Zylinders abhängt. Die unregelmäßige Reibung der Mantelfläche ist nicht eliminiert und dürfte daher die Proportionalität immer noch stören. Es ist also fraglich, ob die Lösung auch nur theoretisch befriedigen kann.

Fig. 31 und 32 stellen den von Edison konstruierten Zähler vor. R ist Shunt-, R_1 Kompensationswiderstand. DD sind die Speichen, aus Metall bestehend, während die Achse b aus Glas, die Lagerteile d aus Hartgummi hergestellt sind. Alles übrige ist aus der Abbildung ersichtlich. Die Registriervorrichtung ist folgendermaßen gedacht: Ein auf der Achse b befestigter Arm E stößt bei jeder vollen Umdrehung gegen einen der Arme ff und rückt dadurch den Zeiger g jedesmal weiter. Bruchteile einer vollen Um-

drehung werden durch den Arm E selbst auf dem großen Zifferblatte F angezeigt.

An Stelle dieses mechanischen Zählwerkes kann natürlich auch ein elektromagnetisches treten; die durch den Arm E vorgerückten Zeiger ff machen dann bei jeder Umdrehung Kontakt und ein Relais mit Sperrhaken und -rad betätigt dann erst das eigentliche Zählwerk, welches so vom Zähler nur sehr geringe mechanische Arbeit beansprucht.

Vorschlag
von
Arons.

Einen bedeutsamen Wink zur weiteren Verbesserung dieses Zählers gab Leo Arons in seiner Notiz „Ein elektrolytischer Versuch“ (Wied. Ann. Bd. XLV, S. 383), wo er, offenbar ohne Kenntnis der Erfindungen von Sprague und Edison, den diesen Konstruktionen zugrunde liegenden physikalischen Vorgang beschrieb. Um die Lagerreibung zu eliminieren, verschloß er den metallenen Hohlzylinder durch isolierende Wände aus Hartgummi und berechnete die Dicke der Zylinderwände so, „daß der an den Enden geschlossene Zylinder in einer konzentrierten Kupfersulfatlösung schwimmt, in Wasser dagegen untersinkt; es läßt sich dann eine Konzentration herstellen, in welcher der Zylinder nur eben untersinkt, mithin auf sein Achsenlager fast gar keinen Druck ausübt“. Der Gedanke ist sehr hübsch, allerdings nicht unmittelbar auf eine mit Edisons Bremsung arbeitende Konstruktion übertragbar. Immerhin schreibt Arons, daß „gelegentliche Versuche eine angenäherte Proportionalität der Umdrehungsgeschwindigkeit mit der Stromintensität“ ergaben.

Wenn dieser Zähler trotz seiner bestechenden Einfachheit auch keine praktische Bedeutung erlangt hat, so liegt dies offenbar hauptsächlich daran, daß die Kräfte, welche ins Spiel treten, viel zu gering sind, um trotz Bremsung auch bei kleineren Belastungen eine ausreichende Umdrehungszahl zustande zu bringen und den Ansprüchen an Empfindlichkeit zu genügen.

Kommu-
tatorzähler

Diesem einfachsten aller elektrolytischen Rotationszähler sind noch einige Ausführungen verwandt, in welchen die Hauptelektroden selbst in den rotierenden Körper verlegt sind, und eine kontinuierliche Bewegung durch Kommutierung des Stromes aufrecht erhalten werden muß.

von
Edison

Edison hat einen derartigen Zähler konstruiert (D.R.P. Nr. 16661 vom 23. November 1880), welcher nach Fig. 33 aus einem axial drehbaren Zylinder besteht, von welchem die Platten $n, o, p \dots$ usw. radial ausstrahlen. Sämtliche Platten sind gut voneinander isoliert und jede mit einer Lamelle eines auf der Achse sitzenden Kommutators verbunden, welchem der Strom durch die Bürsten mm' zugeleitet

wird; dadurch werden die in die Flüssigkeit tauchenden Platten unter Strom gesetzt. Die Umdrehung und selbsttätige Weiterschaltung erfolgt, wie beim vorigen Zähler, durch Verlegung des Schwerpunktes infolge der elektrolytischen Fällung und Auflösung.

Den wunden Punkt dieser Konstruktion, den Reibungsarbeit erfordernden Kommutator, hat Paul Geißler unter Beibehaltung des Prinzips im D. R. P. Nr. 55016 vom 30. Mai 1890 durch Quecksilberkontakte ersetzt und gleichzeitig die konstruktive Anordnung etwas abgeändert, ohne allerdings den Zähler der praktischen Ausführung näher zu bringen. In Fig. 34 und 35 bedeuten B_1 bis B_6 die Elektroden, welche, im Innern einer mit Elektrolytflüssigkeit gefüllten Trommel montiert, an Kontakte C_1 bis C_6 angeschlossen und wechselseitig mit Stiften E_1 bis E_6 und D_1 bis D_6

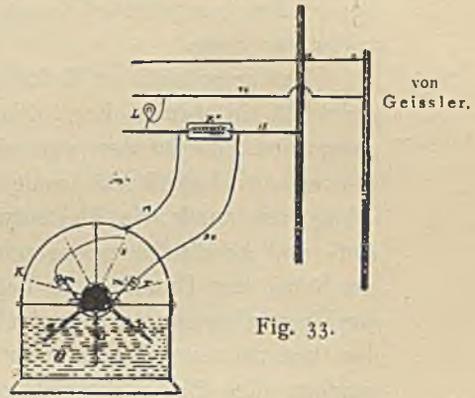


Fig. 33.

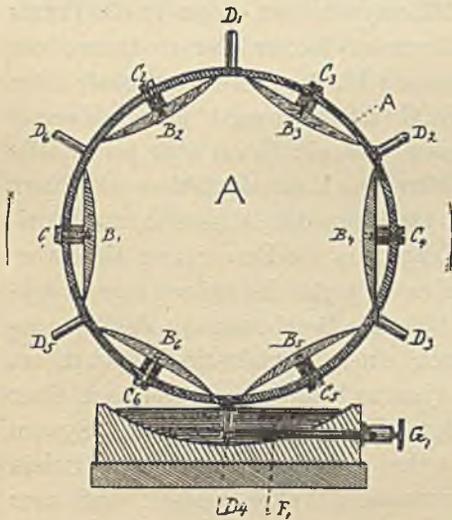


Fig. 34.

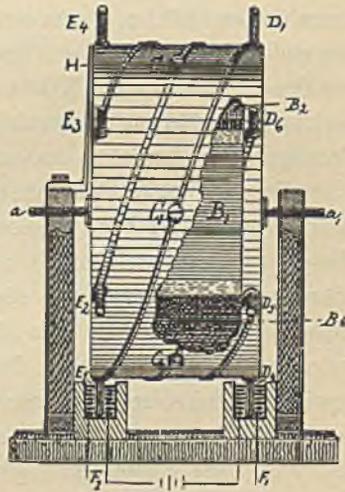


Fig. 35.

verbunden sind. Die Stifte streichen durch Quecksilbernäpfe, welche die Stromzuführung vermitteln, so daß immer gegenüberliegende Elektroden unter Strom stehen. Die Gewichtsänderung der Elektroden infolge der Elektrolyse bewirkt Drehung der Trommel, andere Stifte gelangen in die Kontaktnäpfehen und schalten neue Elektroden ein usf.

Der Zähler ist komplizierter, aber nicht besser als die vorher beschriebenen Konstruktionen!

Oszillierende
Zähler.

Den „rotierenden“ Niederschlagszählern stehen als eine weitere Type mit unbeschränkter Kapazität die „oszillierenden“ Niederschlagszähler zur Seite.

Prinzip
derselben
von
Sprague.

Den ursprünglichen Erfindungsgedanken hat wiederum T. Sprague, gleichfalls in seinem Engl. Patent Nr. 4762 vom Jahre 1878, ausgesprochen. Es ist dort von einer Zelle mit zwei Platten die Rede, welche abwechselnd als Anode und Kathode geschaltet werden, und infolge der durch die Elektrolyse entstehenden Gewichtsänderungen Auf- und Abwärtsbewegungen ausführen, hierbei Kontakt geben und ein Relais zur Umschaltung betätigen. Registriert wird die Anzahl der Umschaltungen, welche der Stromwirkung proportional ist. Von der konstruktiven Ausführung ist aber bei Sprague keine Rede, sondern alles dies findet sich nur skizziert und durch ein ganz ungefähres Schaltungsschema illustriert.

Ausbildung
durch
Edison.

Wie beim rotierenden Zähler, mußte auch beim oszillierenden erst Edison die Mittel zur konstruktiven Ausbildung angeben.

Bevor wir auf die Details eingehen, wollen wir die allgemeinen Grundlagen des oszillierenden Zählersystems an einem in die Praxis eingeführten Zähler, dem oszillierenden Motorzähler studieren, der seit vielen Jahren von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft unter der Typenbezeichnung „KG“ und „G“ fabriziert wird. An Hand dieser praktisch bewährten Konstruktionen wird ein Urteil über prinzipielle Vorzüge und Schwächen des oszillierenden Elektrolytzählers erleichtert.

Vergleichung
mit dem
oszillieren-
den Motor-
zähler.

Der oszillierende Wattstundenzähler der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft benutzt als Meßprinzip die Einwirkung eines vom Hauptstrom in feststehenden Spulen erzeugten Feldes auf eine bewegliche Spannungsspule. Die resultierende Drehbewegung des Systems wird nach jeder Seite hin durch einen Kontaktstift begrenzt, an welchen ein auf der Achse des Systems befestigter Flügel nach einer gewissen Winkeldrehung anschlägt. Ein von dem messenden System mechanisch getrenntes, aber mit ihm elektrisch verbundenes Relais, das aus zwei Spulen mit gemeinsamem Anker besteht, und vom Spannungsstrom gespeist wird, schaltet nach jedem Kontakt die Drehrichtung um, so daß eine hin und her gehende (oszillierende) Bewegung zustande kommt. Von vornherein scheint es, als ob die Konstruktion eines zuverlässig arbeitenden Relais' große Schwierigkeiten bereiten müßte. Es ist jedoch der A. E. G. unter Ausnutzung jahrelanger Erfahrungen gelungen, diese Schwierigkeit vollständig zu überwinden.

Die Lebensfrage für den oszillierenden Zähler ist das Funktionieren seiner Kontakte. Damit dieselben betriebssicher arbeiten, muß verlangt werden, daß jede Kontaktgebung und ganz besonders jede Unterbrechung momentan erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so treten an den Unterbrechungsstellen Funken auf, welche in kürzester Zeit ein Verschmutzen der Kontaktflächen durch Oxydation zur Folge haben. Dadurch wird dann die fernere Kontaktgebung unsicher, die Umschaltung versagt gelegentlich, und der Zähler bleibt stehen, oder, wie man es in der Fachsprache nennt, er „klebt“. Der A. E. G.-Zähler hat daher ein so starkes Drehmoment erhalten, daß er auch bei kleinen Belastungen die Umschaltung und Entfernung der Drehspule vom Anschlagskontakt in erstaunlich sicherer und prompter Weise bewirkt. Es kommt aber noch ein weiteres Hilfsmittel hinzu: die Schaltung des Zählers ist so eingerichtet, daß zwischen Kontaktflügel und Ständer die volle Spannung besteht, sobald der Anschlag erfolgen soll, daß aber bei der Unterbrechung der Spannungsunterschied nur einen Bruchteil der vollen Spannung beträgt. Dadurch ist erreicht, daß bei der Kontaktgebung etwa vorhandene schlechtleitende Zwischenschichten durch die hohe Spannung überwunden bzw. durchschlagen werden, dagegen der Unterbrechungsfunken infolge der niedrigen Potentialdifferenz klein ausfällt. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln ist, besonders wenn der Zähler lange bei unteren Belastungen arbeitet, ein Verschmutzen der Kontakte auf die Dauer nicht völlig zu vermeiden, weshalb letztere von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden müssen. Als Material für die Kontakte dient Platin oder Silber, dessen Oxyd wenigstens noch eine gewisse Leitfähigkeit behält, was von Platin, das allerdings auch weniger verschmutzt, nicht gilt. Die Auswechslung der Kontakte ist natürlich immer nur ein Notbehelf, vor allen Dingen muß ebenso die Konstruktion des Zählers so eingerichtet sein, daß ein Verschmutzen der Kontaktflächen so selten wie möglich erfolgt.

Betrachten wir nun daraufhin die elektrolytischen Oszillationszähler.

Die einfachste Konstruktion Edisons, von ihm „Webermeter“ genannt, ist die des Am. Pat. Nr. 406824 vom 31. Januar 1881 (siehe auch D. R. P. Nr. 17921 vom 13. Mai 1881). In Fig. 36 sind die elektrolytische Zelle und die elektromagnetische Umschaltevorrichtung nebst Zählwerk getrennt dargestellt. Die Zelle ist an die Enden eines Shuntwiderstandes R angeschlossen. Der Strom verläuft je nach Stellung der Kontakte entweder nach $4-a-c-2-V-B$ (Anode) $-A-C$ (Kathode) $-3-d-b-5$ (wie in der Figur gezeichnet), oder nach $4-a$

Edisons
erster
oszillieren-
der Zähler.

-d-3-C (Anode) -A-B (Kathode) -V-2-c-b-5. Die Elektrode *B* ist an einer Feder aufgehängt und sinkt nach unten, sobald sie als Kathode an Gewicht zunimmt, bzw. steigt aufwärts, wenn sie als Anode an Gewicht verliert. Die Umschaltung hängt, wie ersichtlich, von der Stellung des Hebels *L* ab, welcher entweder durch die Magnete *m* oder *n* betätigt wird, je nachdem ihn die Feder *a* oder *b* mit dem Anschlußstück *C* Kontakt machen läßt. Die Umschaltung wird da-

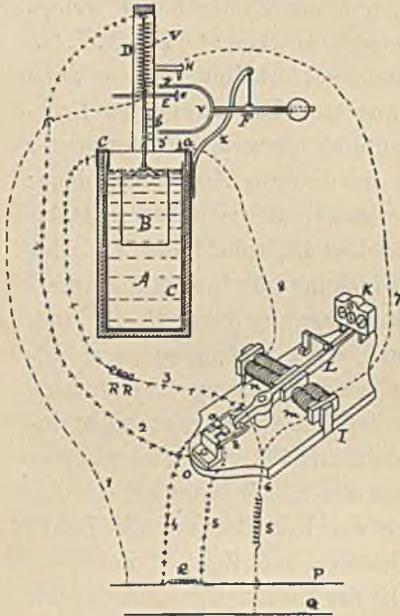


Fig. 36.

durch bewirkt, daß die durch Zu-
leitung *1* angeschlossene Nase *e*
entweder beim Aufwärtssteigen der
Elektrode *B* über Kontaktstift *H* den
Magneten *m*, oder beim Nieder-
gehen der Elektrode über Stift *G* den
Magneten *n* erregt, welche beide
über den Vorschaltwiderstand *S* mit
dem andern Pol der Leitung ver-
bunden sind. Bei jedem Umschal-
ten rückt der Hebel *L* zugleich das
Zählwerk *K* um eine Einheit vor.

Das Prinzip dieser Zähler ist
also identisch mit dem des oszillie-
renden Motorzählers, nur daß die
Bewegung hier nicht durch elektro-
magnetische Anziehung und Ab-
stoßung zustande kommt, sondern
durch Änderungen im Gewichte der
Elektrodenplatte, die durch eine
Feder ausbalanciert ist. Aber dieser Unterschied bestimmt auch die
Art der Umschaltung. Beim Motorzähler erhält in demselben Augen-
blick, wo sein Relais umschaltet, das System unmittelbar den vollen,
durch die Amperewindungen der Systemspule bestimmten Bewegungs-
antrieb und wird sofort mit einem kräftigen Ruck vom Kontakt los-
gerissen. Das Drehmoment des KG-Zählers z. B. beträgt 2,5 gcm,
die Kraft am Flügelkontakt, dessen Hebelarm etwa 2,5 cm beträgt,
mithin rund 6 g; für den G-Zähler sind die Zahlen noch größer.
Dagegen bringt beim elektrolytischen Zähler der Moment der Strom-
umkehr zunächst noch gar keine Gewichtsänderung der Elektrode
mit sich, der Bewegungsantrieb beträgt also zunächst wenig mehr
als 0 g; erst in dem Maße, wie sich Niederschlag auf der Platte ab-
setzt, wird sie allmählich schwer genug, um eine zur Trennung
des Kontaktes ausreichende Streckung der Tragfeder zu bewirken.

Dieser speziell bei geringer Zählerbelastung sehr langsame Unterbrechungsvorgang kommt geradezu auf „Funkenziehen“ hinaus, was natürlich zu rapidem Verschmutzen der Kontakte führt. Der oszillierende Elektrolytzähler besteht also den Vergleich mit dem Motorzähler nicht!

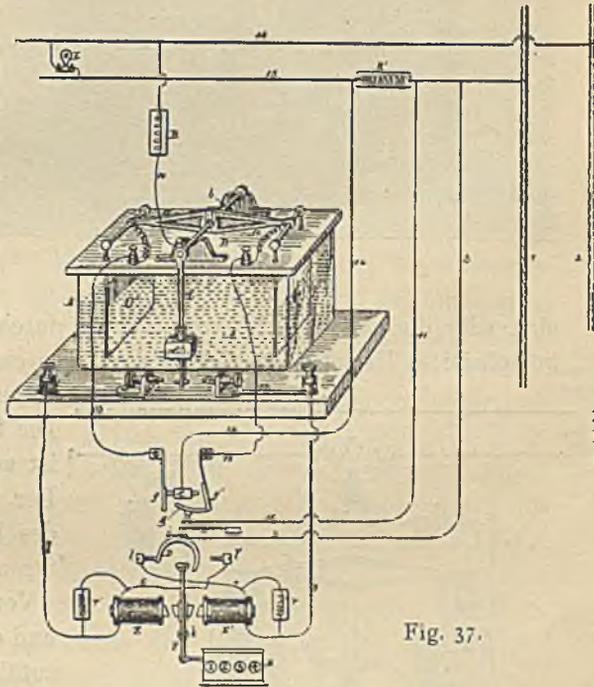
Etwas günstiger können die Verhältnisse der Umschaltung gestaltet werden, ohne allerdings den prinzipiellen Mangel zu beheben, wenn das Gewicht der einen Elektrode nicht durch eine Feder, sondern durch die andere Elektrode ausbalanciert wird, und die Gewichtszunahme der einen mit der gleichzeitigen, ebenso großen Gewichtsabnahme der andern zusammenwirkt; man kann auf diese Weise die wirksamen Kräfte verdoppeln.

Eine derartige Konstruktion hat Edison im Am. Pat. Nr. 240678 und im D. R. P. Nr. 16661 vom 23. Nov.

1880 beschrieben (Fig. 37). Die Elektroden sind jede an einem Ende eines

Wagebalkens aufgehängt. Bei einem bestimmten Ausschlag der Wage nach rechts oder links wird von e' bei 8 oder 9 Kontakt gegeben, und mit Hilfe des Relais die Stromrichtung in der Zelle über den Kontakt ef bzw. ef' umgeschaltet. Die übrige Anordnung ist ziemlich analog der im vorher beschriebenen Patente und aus der Figur ohne weiteres verständlich. rr' sind Parallelwiderstände zur Verringerung der Selbstinduktion in den Relais-Stromkreisen.

Einen dritten oszillierenden Zähler hat Edison im D. R. P. Nr. 23909 vom 8. Nov. 1882 bzw. Amer. Pat. Nr. 304082 vom 26. August 1884 beschrieben. Dieser Apparat ist zweifellos der relativ einfachste und darum vollkommenste von allen oszillierenden Zählern. Ein Modell davon war auf der Pariser Ausstellung vom



Zweiter Edison-zähler.

Fig. 37.

Dritter Edison-zähler.

Jahre 1881 ausgestellt und erregte damals viel Interesse; sein Aussehen zeigt Fig. 38. Trotzdem sagt Jenks, der Kommentator der

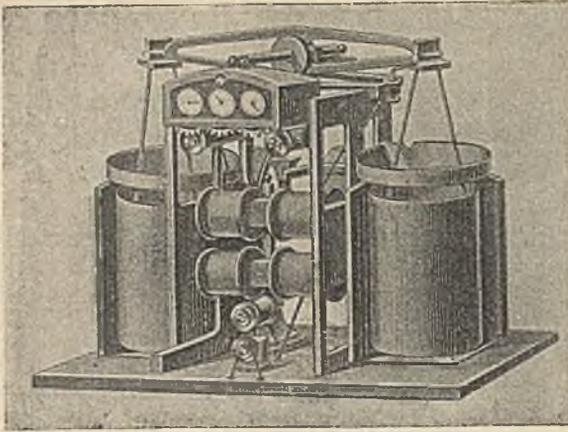


Fig. 38.

Edison-Zähler, „whether this form was seriously intended for general use, may be doubted“.

Der Zähler ist charakterisiert durch die Verwendung von zwei getrennten Zellen und einem Wagebalken, an dem je eine Elektrode aus jeder Zelle hängt. Abwechselnd wird entweder die

eine oder die andere Zelle vom Strome durchflossen; an Stelle der komplizierten Umschaltvorrichtung tritt also ein einfacherer Ein- und Ausschaltemechanismus.

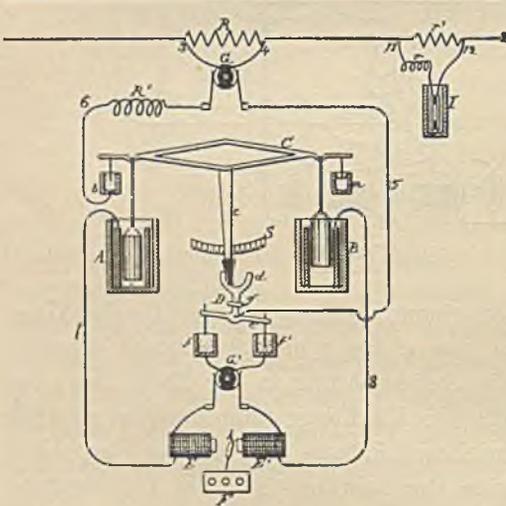


Fig. 39.

Die Schaltung des Zählers ist aus Fig. 39 zu ersehen. Der von den Klemmen des Shunts R abgezweigte Strom fließt durch einen Vorschaltwiderstand R' und eine bewegliche Stromzuführung (Quecksilbernapf b) durch den Wagebalken C und von da zurück entweder durch Zelle A oder Zelle B , je nachdem der mit der Rückleitung verbundene Stromkreisregler D den Weg über Quecksilbernapf f oder f' schließt. Die Stellung von D wird be-

stimmt durch eine am Arm c des Wagebalkens angebrachte isolierte Zunge, welche in einem Bügel d des Regulators D spielt; sie wirft den Regulator zu Beginn nach der Seite, so daß er eine Zelle einschaltet und so lange unter Strom läßt, bis die Gewichtsänderung

ihrer aufgehängten Elektrode den Zeiger c nach der anderen Seite ausschlagen und den Regler umkehren läßt usf. Die Schwingungen des Wagebalkens werden durch eine Luftpumpe a gedämpft. Nach Verlauf von ca. 1 Monat werden durch die Zählerkontrolleure die Handkommutatoren G und G' (welche beim ausgeführten Zähler auf ein und derselben Welle sitzen) gedreht und damit die Stromrichtung in den Zellen umgeschaltet, so daß die Elektroden, wenn sie bis dahin als Kathoden gearbeitet und an Gewicht zugenommen haben, nunmehr als Anoden allmählich wieder auf ihr Anfangsgewicht zurückgebracht werden. Ein großer Vorteil dieser Konstruktion ist die Ersparnis eines Umschalterelais. Die Elektromagneten EE' , welche übrigens auch im Nebenschluß liegen können, dienen hier lediglich zur Betätigung des Zählwerks, welches die Schwingungen registriert. An der Skala S kann übrigens auch ein partieller Ausschlag abgelesen werden. Nach Fig. 39 wollte Edison noch eine einfache Zelle J ohne automatische Ablesung stets zur Kontrolle bzw. Reserve in den Kreis geschaltet haben, scheint also von der Zuverlässigkeit des Apparates selbst nicht ganz fest überzeugt gewesen zu sein.

Außer Edison haben sich noch zwei französische Erfinder, Desruelles und Chauvin, um den oszillierenden Niederschlagszähler bemüht. Vgl. D. R. P. Nr. 57704 vom 20. April 1890; D. R. P. Nr. 58490 und 67553 vom 13. Dez. 1890. Diese Ausführung ähnelt von allen Edisonschen Typen am meisten dem „Webermeter“ mit federnd aufgehängter Elektrode, nur daß hier die Elektrode mit Hilfe von Schwimmkörpern im Elektrolyten schwimmt; sie trägt aber ebenfalls eine Zunge, die in vertikaler Richtung zwischen zwei Kontaktanschlüssen spielt. An Stelle des Umschalterelais enthielt die ursprüngliche Konstruktion einen Elektromotor, welcher einen Kommutator drehte. In der späteren Ausführung nach Fig. 40 werden zwei Solenoide x^1 und x^2 , deren Kerne an den Enden einer, über eine Rolle geführten Kette hängen, je nach der Stellung der beweglichen Elektrode abwechselnd eingeschaltet und dadurch ein auf derselben Welle wie die Rolle aufgezogener Kommutator Z (in der Figur nur schematisch gezeichnet) betätigt. Die Figur läßt auch die sehr fein ausgearbeitete Lagerung der beweglichen Elektrode erkennen, eine „elastische Aufhängevorrichtung“, gebildet einmal durch den in der Schneide i schwingend gelagerten Hebel h , und ferner durch die Spiralfeder s , welche, am einen Ende gegen die Schneide m gestemmt, ihn mit ihrem anderen Ende an der Schneide l anfaßt. Dadurch, daß die Schneide m mit der Metallplatte p zusammenhängt, welche sich ihrerseits in einem Ausschnitt heben und senken kann, wird

Oszillieren-
der Zähler
von
Desruelles
und
Chauvin.

erreicht, daß, in gleichem Maße wie die bewegliche Elektrode sich und zugleich auch den mit ihrer Stange *e* verbundenen Hebel *h* hebt oder senkt, der Winkel vergrößert oder verkleinert wird, den die Spiralfeder mit dem Hebel *h* bildet. — Diese Apparatur ist sehr fein ausgeklügelt, scheidert aber in der Praxis daran, daß sie gerade über dem Elektrolyten montiert ist, wo solch diffizile Teile in kürzester Zeit von Feuchtigkeit angegriffen werden oder wenigstens verschmutzen

müssen. Überhaupt ist der letzt beschriebene Edison-Zähler noch ein Wunder an Einfachheit gegen diese Konstruktion, und es ist durchaus verständlich, daß man in der Praxis niemals etwas von ihr gehört hat.

Die letzte Gruppe von Niederschlagszählern mit unbeschränkter Kapazität sind Konstruktionen, bei welchen der elektrolytische Effekt in Bewegung umgesetzt, aber nur dazu benutzt wird, ein selbsttätiges Reg-

Zähler mit
Uhrwerk

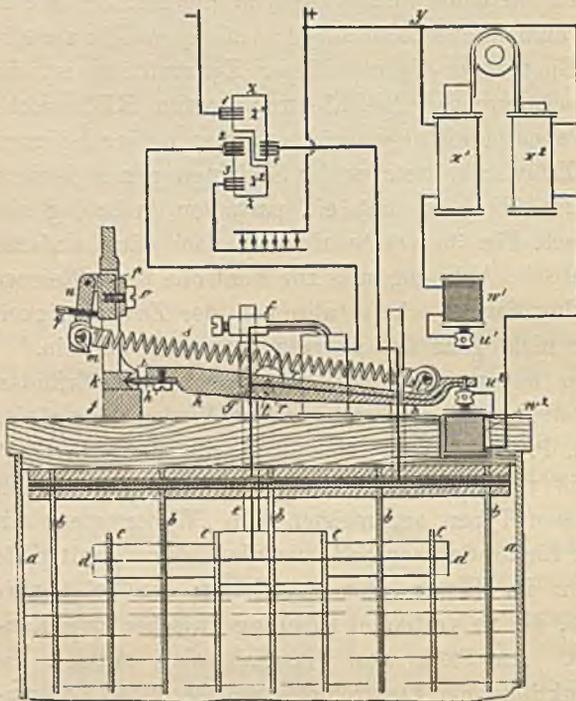


Fig. 40.

registrierwerk (Uhrwerk) nach Maßgabe des Stromdurchganges auszulösen, bezw. zeitweilig zu hemmen oder freizugeben. Während die vorhergehenden Zähler den rotierenden oder oszillierenden Motorzählern zur Seite gestellt werden konnten, ähnelt diese letzte Type mehr den Aron-Zählern oder den Siemens & Halskeschen „Säbelzählern“, welche alle ein vom Zähler unabhängiges Uhr- oder Registrierwerk enthalten, dessen Gang durch den eigentlichen Zähler nur beeinflußt wird. Auf dieser Basis gibt es zwei elektrolytische Zählertypen.

Die ältere rührt von W. Greenhalgh her (Engl. Pat. Nr. 10307 vom Jahre 1886), siehe Fig. 41 bis 43. Die bewegliche Elektrode *B* hängt hier an einer langen Blattfeder *C*, welche eine Arretierung *D*

von
Green-
halgh

an das durch die Uhrfeder *F* angetriebene Rad *H* mit Arretierstiften andrückt und es dadurch am Ablaufen verhindert. Hat die Elektrode durch Elektrolyse z. B. als Kathode eine bestimmte Gewichtszunahme erhalten, so wird das Echappement ausgelöst, das Rad *h* setzt sich in Bewegung, und dreht einen auf derselben Achse sitzenden Kommutator *E*, welcher die Stromrichtung in der Zelle umschaltet, während gleichzeitig der Zeiger *K* um einen Teilstrich vorrückt. Das Rad *H* wird alsdann wieder arretiert und erst von neuem ausgelöst,

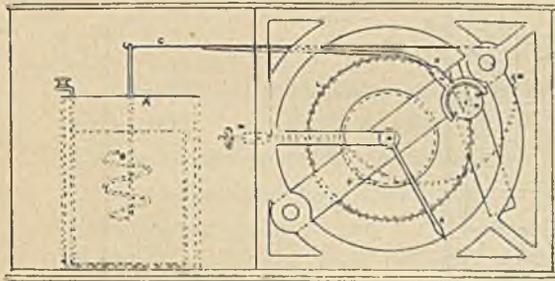


Fig. 41.

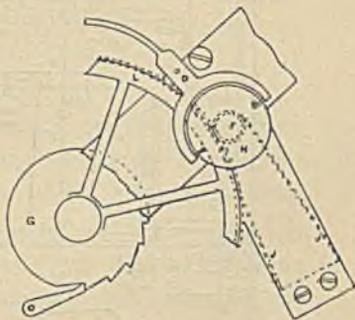


Fig. 43.

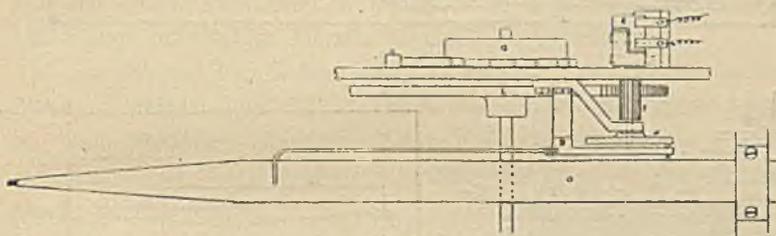


Fig. 42.

wenn die gleiche Strommenge, nunmehr in umgekehrter Richtung durch die Zelle gegangen ist und das Anfangsgewicht der Elektrode wiederhergestellt hat.

Ähnlich ist die andere Konstruktion nach D. R. P. Nr. 105979 vom 30. August 1898 von Edison (identisch mit Am. Pat. Nr. 659389 vom 9. Okt. 1900). Der Zählapparat (s. Fig. 44 bis 47) wird durch ein Uhrwerk betrieben, welches sich von vornherein in der Arretierung befindet. Diese Hemmung kommt folgendermaßen zustande: an den Enden eines Wagebalkens sind die Elektroden zweier elektrolytischer Zellen, welche von demselben Strome in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, aufgehängt. Im Ruhezustande, wo gewöhnlich die eine Elektrode gehoben, die andere gesenkt ist, schlägt nun ein am Wagebalken befestigter Arm *32* an einen der vom Drehpunkt nicht ganz gleich weit entfernten Stifte *30* oder *31* des auf der

von
Edison.

Schaltwelle 28 des Uhrwerks fest aufgesetzten langen Hebels 29 an und arretiert dadurch das Uhrwerk. Wenn sich nun infolge Stromdurchganges die eine Elektrode senkt und die andere hebt, so weicht der Arm 32 dem Stift 30, welchen er arretierte, seitlich aus und

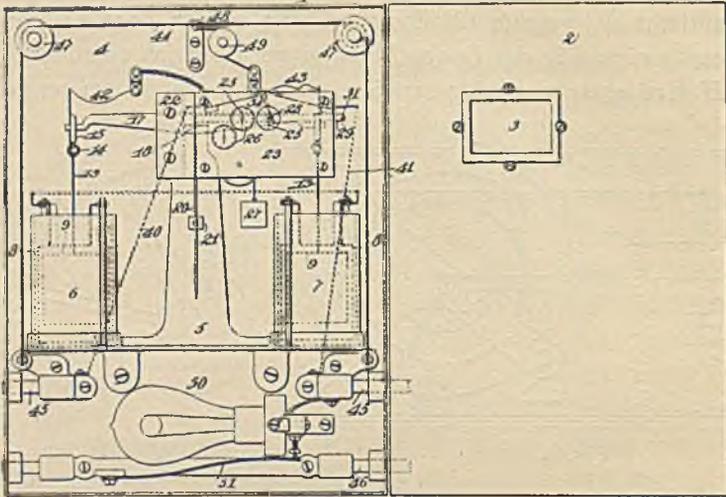


Fig. 44.

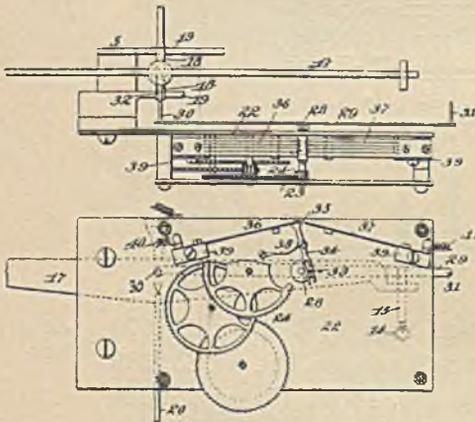


Fig. 45 u. 46.

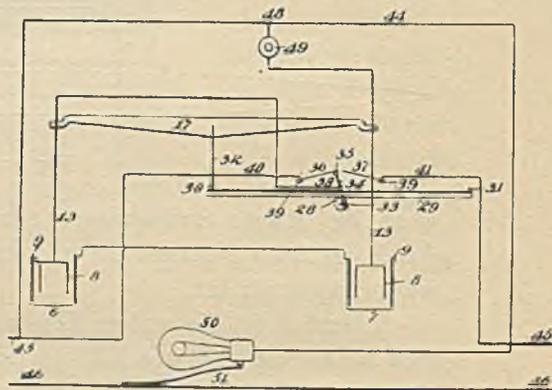


Fig. 47.

gibt den Hebel 29 frei, der nun unter der Wirkung des Uhrwerks so lange weiter rückt, bis der andere Stift 31 die für Stift 30 nicht mehr erreichbare Bahn des Armes 32 treffen kann und dessen Bewegung begrenzt, usf. in abwechselndem Sinne. Je nach der Quantität des elektrolytischen Effektes kann das Uhrwerk in gleichen Zeiten mehr oder weniger weit ablaufen, ehe es den arretierenden Arm 30 trifft

und wird dementsprechend verschieden registrieren. Die Umschaltung des Stromes bei jeder Etappe wird dadurch bewirkt, daß ein Hebel 34 durch einen Kurbelbolzen 33 je nach dem Drehungssinn der Schaltwelle bald nach der einen, bald nach der andern Seite gelegt wird und dabei abwechselnd mit den Kontaktfedern 35 und 36 Kontakt macht. Weitere Details über Schaltung und Konstruktion können den Figuren entnommen werden. Eine praktische Bedeutung hat auch dieser Niederschlagszähler nie erlangt, vielleicht das komplizierteste Gebilde seiner Art.

2. Quecksilberzähler.

Die Quecksilberzähler reihen sich insofern eng an die Niederschlagszähler an, als fast alle auf Gewichtsunterschieden beruhenden Konstruktionsformen der letzteren ohne wesentliche Änderungen auch für einen flüssigen Aggregatzustand, eingerichtet werden können. In vielen Fällen braucht man z. B. nur an Stelle der Elektrodenplatten stromleitende, wenn auch äußerlich isolierte Sammelbehälter für das Quecksilber zu verwenden. Umgekehrt lassen sich auch einige speziell auf den Quecksilberzähler zugeschnittene Konstruktionen ebensogut auf Zähler mit festem Metallniederschlag übertragen.

Quecksilber-
zähler mit
Gewichts-
registrierung

So ist ein handlicher Quecksilberzähler, den Danneel in der Ztschr. f. Elektrochem. IV, S. 155 ff. beschreibt, im Prinzip identisch mit dem Schattner-Standard-Meter, weil er ebenso wie dieser auf der Mohrschen Wage basiert; allerdings ist er nicht für die Zählerpraxis durchgebildet.

Das vom Niederschlagszähler her bekannte Prinzip der Federwage wendet A. Wright nach Amer. Pat. Nr. 702848 vom 26. Juni 1900 in mehreren Variationen auf den Quecksilberzähler an. Hiervon ist die Ausführung nach Fig. 48 völlig mit dem Edisonschen Niederschlagszähler der Fig. 28 identisch, nur daß bei Wright die Anordnung der einen Elektrode (4) am Boden des Zellgefäßes und der andern (3) als Schale darüber der Natur des Quecksilbers entspricht. In Fig. 49 hat Wright die Ausführung dahin abgeändert, daß die Anode 3 am Bock 12 fest aufgehängt und jetzt das Kathodengefäß 1 von der gleichfalls am Bock befestigten Spiralfeder 11 getragen wird, so daß es sich auf und ab bewegen kann, wie ein Zylinder auf seinem Stempel. Nimmt der Niederschlag am Boden der Zelle zu, so sinkt das Kathodengefäß, und ein daran befestigter Zeiger 9 markiert dies an der Skala 10. Fig. 50 stellt eine weitere Modifikation des Apparates mit Platinspirale als Kathode dar, nebst Einrichtung zum Auffangen des abtropfenden Niederschlages; Fig. 51 einen porösen

nach dem
Prinzip der
Federwage.

Kohleblock als Kathode, falls nur ganz geringe Niederschläge in Frage kommen, die in den Poren vollständig Aufnahme finden.

Zu dieser Gattung gehört ferner eine Konstruktion von Edison nach Amer. Pat. Nr. 663 015 vom 17. März 1899 (siehe Fig. 52). Das mittels des Fadens 26 an der Scheibe aufgehängte Glasgefäß 25 dient zur Aufnahme des an der Kathode 5 bei Stromdurchgang niedergeschlagenen Quecksilbers und wird durch das zunehmende Gewicht

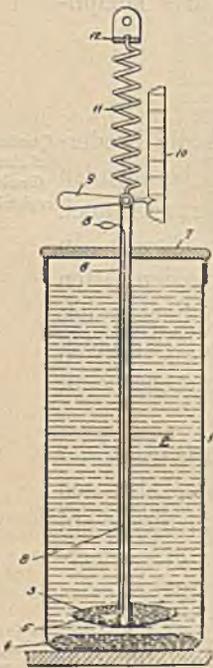


Fig. 48.

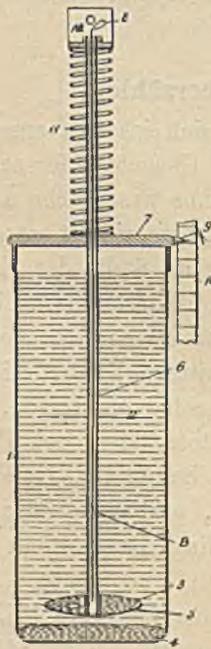


Fig. 49.

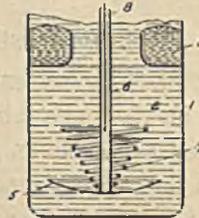


Fig. 50.

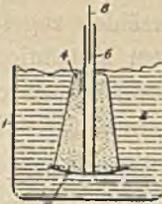


Fig. 51.

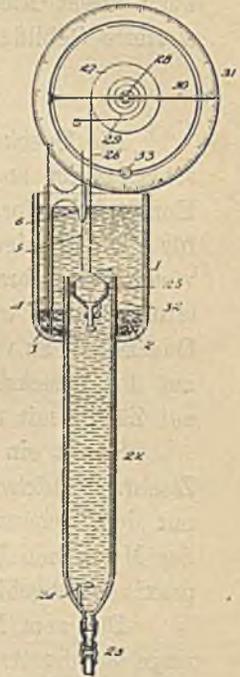


Fig. 52.

desselben gegen den Zug der Spiralfeder 29 allmählich gesenkt, wobei ein auf der Scheibe 27 sitzender Zeiger 30 den Fortschritt an der Skala anzeigt. Recht hübsch erdacht ist eine bequeme Entleerung für das Kathodengefäß, bewirkt durch Öffnung seines Ventils beim Aufstoßen auf die Nase 24, sobald der Zählerkontrolleur die Scheibe mit Handgriff 33 dreht und dadurch das Gefäß herunterschiebt. Keine der erwähnten Zählerkonstruktionen hat in die Praxis Eingang gefunden.

Registrierung durch das Volumen.

Die Entwicklung eines „individuellen“ Quecksilberzählers beginnt erst, sobald man von dem flüssigen Aggregatzustand, welcher das Quecksilber von allen anderen Metallen unterscheidet, ausgeht, und denselben zu einer Registrierung durch das Volumen, anstatt des Gewichtes, verwertet.

Diese Richtung hat in ihrer vollkommensten Ausbildung zu praktisch bewährten Konstruktionen geführt, welche alle Ansprüche in bezug auf bequeme und unbegrenzte Registrierfähigkeit erfüllen. Doch mußte die Entwicklung des Quecksilberzählers vorher durch eine ganze Reihe von Vorstufen hindurchgehen, ehe dieser Erfolg möglich war:

Bevor die systematische Entwicklung des Quecksilberzählers einsetzt, sind zwei Konstruktionen zu erwähnen, bei denen die Ablesung des Verbrauches nicht automatisch, sondern durch einige Handgriffe zu geschehen hat: das Quecksilber der Kathode wird vor und nach dem Konsum in eine Meßkapillare übergeführt und dort an einer Skala gemessen bezw. mit Hilfe einer Mikrometerschraube auf die ursprüngliche Niveauböhe gebracht.

Die eine Konstruktion rührt von Lenz, dem Erforscher des Quecksilbervoltameters, her (beschrieben in Wied. Beiblättern, I, S. 299), die zweite Ausführung ist im D. R. P. Nr. 103390 vom 11. August 1898, von Dr. Leo Gurwitsch, niedergelegt. Beide sind aber offenbar nur für den Laboratoriumsgebrauch gedacht, daher hier ohne besonderes Interesse.

Alle derartigen Konstruktionen sind außerdem vollständig überholt durch diejenigen mit automatischer Registrierung.

Die Urstufe, von welcher die Entwicklung dieser Type aus-
Ausbildung
des Volum-
zählers.
ging, ist eine Form des Quecksilberzählers, etwa wie Fig. 53. Ein Π -Rohr enthält in beiden Schenkeln metallisches Quecksilber, im übrigen ist es mit Quecksilbersalzlösung gefüllt. Platindrähte führen den Strom zu und ab. Zur Seite eines jeden Schenkels befindet sich eine Skala, welche den Stand des Quecksilbers auf der Anoden- und der Kathodenseite abzulesen gestattet, und zweckmäßig nach elektrischen Einheiten eingeteilt ist. In dieser „Urform“ sind Anode und Kathode noch nicht differenziert.

Nun liegen aber die Bedingungen sowohl des elektrolytischen Prozesses, wie der Registrierung, an Anode und Kathode so verschieden, daß die Entwicklungsgeschichte des Quecksilberzählers in zwei innerlich voneinander ganz getrennte Teile zerfällt. Es soll daher zur besseren Übersicht hier die Ausbildung der Kathode und der Anode separat besprochen werden.

a) Die Kathode.

Schon eine einfache Erwägung lehrt, daß die Kathode der Urform der Fig. 53 sehr unvollkommen ist. Das Niveau des Quecksilbers darf Hg- nämlich eigentlich durch den Verbrauchsstrom so wenig wie möglich Kathode.

geändert werden, damit der Widerstand des Zählers während der Elektrolyse keine Änderungen erfährt. Der Querschnitt des Schenkels müßte hiernach möglichst weit gewählt werden, was gleichzeitig eine erwünschte Verringerung des Zählerwiderstandes überhaupt zur Folge haben würde. Andererseits soll aber die Ablesung so empfindlich wie möglich sein, d. h. die Niveaudifferenz vor und nach dem Konsum muß mit Rücksicht auf die Ablesung so groß wie möglich sein; dies kann aber nur durch möglichste Verringerung des Schenkeldurchmessers erreicht werden.

Diese beiden Forderungen sind unvereinbar; es geht also daraus hervor, daß der eigentliche Kathodenraum niemals zugleich Meß-

raum sein darf, sondern hierfür getrennte Räume vorgesehen werden müssen. Dies kann bei der Kathode durch Anordnung eines am besten zentral angeordneten, Überlaufrohres erzielt werden, in welches der neugefällte Quecksilberniederschlag abfließt (Fig. 54), während gleichzeitig das Niveau der Kathode konstant erhalten bleibt.

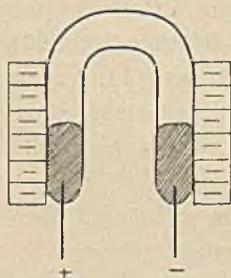


Fig. 53.

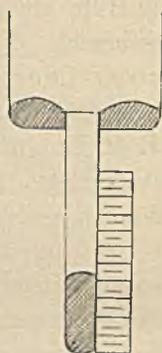


Fig. 54.

Überwindung der Kohäsion.

Dieser Einrichtung haftet aber noch, wie Arthur Wright

im Engl. Pat. Nr. 2222 vom Jahre 1900 sehr richtig hervorhebt (siehe daselbst S. 4, Zeile 1 ff. v. o.) der Nachteil an, daß das Quecksilber infolge seiner großen Oberflächenspannung nicht in kleinen Tropfen, sondern in ziemlichen Klumpen überfließt; beim Überlaufen des hinzugekommenen Niederschlags werden stets größere Mengen des bereits vorhandenen mitgerissen. Auch erfolgt der Überlauf nicht allmählich in demselben Maße wie die Fällung, sondern ruckweise, immer nachdem sich eine größere Menge angesammelt hat. Nach alledem würde also eine Kathode nach Fig. 54 sehr ungenau arbeiten.

Eine Verbesserung dieses Übelstandes hat A. Wright in dem vorerwähnten Engl. Pat. Nr. 2222 vorgeschlagen. Dieselbe besteht nach Fig. 55 in der Einschaltung einer Zwischenkammer 11 zwischen Kathode 8 und Meßrohr 9. Das überschüssige Quecksilber tritt durch die Mündung 12 in die Zwischenkammer, welche nicht viel mehr als einen Tropfen (13) aufzunehmen vermag, und läuft daher alsbald über den Rand 16 in die mit Skala 17 versehene Meßröhre ab. Dabei ist die Form der Zwischenkammer unwesentlich; es ge-

nügt schon die bloße Abgrenzung einer kleinen Quecksilbermenge, etwa durch einen einfachen, in der Nähe des Randes angebrachten Glasstreifen. Die physikalische Erklärung ist sehr einfach: es kommt nur darauf an, daß für eine kleine Menge Quecksilber die Kontaktfläche mit dem übrigen Quecksilber reduziert wird. Dadurch wird die sehr starke Kohäsion, die der Loslösung von Tropfen entgegenwirkt, wenn nicht aufgehoben, so doch sehr stark verringert, da sie dann nur in dem Querschnitt 12 zur Geltung kommt. Allerdings befördern die engen Wände der Zwischenkammern dafür den nicht minder unbequemen Effekt der Adhäsion zwischen Quecksilbertropfen und Glaswand, und erschweren auf diese Weise auch wieder den Überlauf, um so mehr, je enger und wirksamer zur Überwindung der Kohäsion die Zwischenröhre eingerichtet ist. Die Niveaudifferenz zwischen dem Kathodenquecksilber bei 8 und dem Meniskus 13 repräsentiert den Überwindung der Adhäsion nötigen Überdruck.

Ein anderer Ausweg, um die Nachteile der großen Kohäsion an der Quecksilberkathode zu überwinden, ist von A. Wright im Engl. Pat. Nr. 5593 vom Jahre 1900 angegeben und in Fig. 56 abgebildet. Auch hier gelangt eine Hilfskammer (30) zur Anwendung, welche durch die Quecksilberschicht mit der Kathodenkammer bei 32 kommuniziert. Über das Quecksilber der Hilfskammer ist nun eine Flüssigkeit 33 von sehr geringer Kohäsion (negativem Randwinkel, d. h. Kohäsion kleiner als Adhäsion) geschichtet, welche bis zur Mündung 34 des Überlauf-, zugleich Meßrohres 9 geht und beim Steigen des Quecksilberniveaus infolge der elektrolytischen Abscheidung allmählich verdrängt wird. Nimmt man als „Meßflüssigkeit“ den Elektrolyten selbst, so

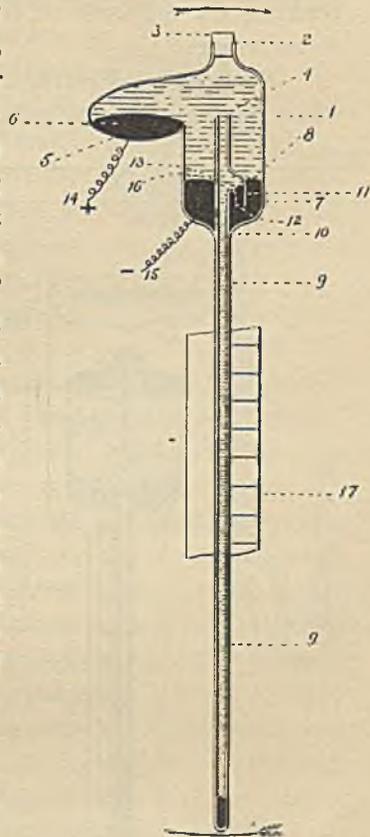


Fig. 55.

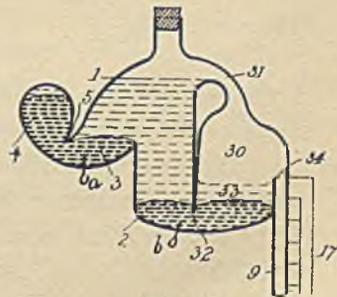


Fig. 56.

kann man die Kammern, etwa wie in der Figur durch einen Hals 31, oben in Verbindung setzen. Die oben bereits erwähnte nachteilige Wirkung der Adhäsion ist freilich auch bei dieser Anordnung nicht, überwunden.

Eine radikale Beseitigung dieser Schwierigkeiten ist erst möglich wenn man die Quecksilberkathode überhaupt aufgibt; wie in Teil II

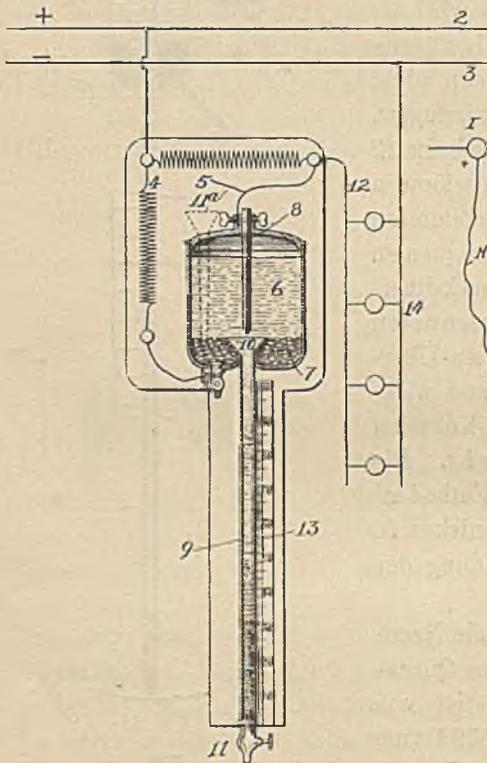


Fig. 57.

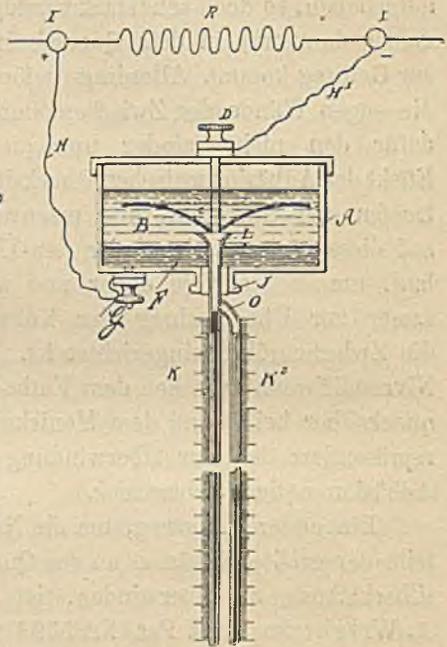


Fig. 58.

S. 60 gezeigt, stehen ihrer Anwendung auch in anderer Hinsicht schwere Bedenken entgegen.

Zähler mit
Graphit-
kathode

Der erste Quecksilberzähler, welcher als Kathodenmaterial etwas anderes als Quecksilber besitzt, rührt von Mc. Kenna und Weed (Engl. Pat. Nr. 9891 vom Jahre 1892, bezw. Amer. Pat. Nr. 475411 vom Jahre 1892), und ist in Fig. 57 dargestellt. Als Kathode dient ein Graphitstab 8; an diesem scheidet sich das Quecksilber in Kügelchen ab, welche dann in den unter dem Stab angeordneten Glas-trichter 10 mit graduiertem bezw. mit Skala 13 versehenem Rohr 9 abtropfen. Die Anode besteht natürlich aus Quecksilber, die Strom-zuführung zu ihr geht entweder durch den Gefäßboden oder durch

den Deckel mittels in Glasröhre eingeschlossenen Drahtes. Bei sonst unveränderter konstruktiver Anordnung des Zählers schlägt Bernhard Münsberg im D. R. P. Nr. 76722 vom 2. Februar 1894 (als Engl. Pat. Nr. 21480 von 1892 unter den Autorennamen Anders und Kottgen) als Kathodenmaterial Platin vor, welches, wie in Teil II erörtert, vor allen anderen Stoffen den Vorzug verdient. Wie aus Fig. 58 ersichtlich, hat die über dem Trichterrohr *K* montierte Kathode *c* aus Platinblech trichterförmige Gestalt mit in der Mitte angeordneter Stromzuführung; Öffnungen im Mantel der Kathode ermöglichen freie Strömung des Elektrolyten.

Auch Edison hat einen Quecksilberzähler mit Platinkathode konstruiert (Amer. Pat. Nr. 663015 vom 17. März 1899), siehe Fig. 59. Die Kathode *c* hängt über einem, an der Mündung trichterförmigen Meßrohr *11/12* mit abgeschrägtem Übergang und weiterhin S-förmiger Gestalt. Die sonstigen besonderen Vorkehrungen dieses Zählers, um das Quecksilber abzulassen und von etwa anhaftendem Elektrolyten durch Druck- und Saugwirkung zu befreien, sind für die Praxis viel zu umständlich.

Auf die Trichterform der Platinkathode, die Münsberg vorgeschlagen, griff schließlich Arthur Wright zurück, als er seinem, in der Praxis erfolgreich gewordenen Quecksilberzähler die im Engl. Pat. Nr. 17262 vom Jahre 1900 niedergelegte, definitive Form gab (Fig. 60). An dem Platintrichter *1*, welcher durch die Zuführung *4* und Stütze *5* an den Glaswänden aufgehängt ist, setzt sich das ausfallende Quecksilber in ganz kleinen Tröpfchen ab, welche sich von Zeit zu Zeit zusammenballen und in die Meßröhre *3* mit ebenfalls trichterförmiger Erweiterung *14* herabfallen. Der Meßfehler, welchen das Festhaften eines permanenten Restes an der Kathode bewirkt, wird später noch besprochen werden; jedenfalls ist diese Kathode die vollkommenste, welche wir besitzen.

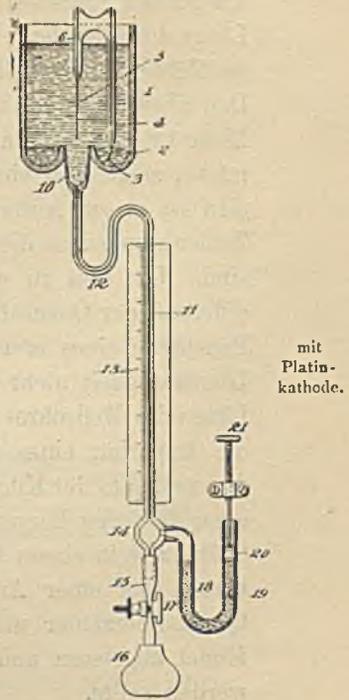


Fig. 59.

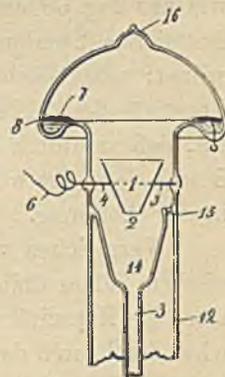


Fig. 60.

Erhöhung
der
Kapazität.

Die wichtigste Verbesserung, welche Arthur Wright am katholischen Quecksilberzähler vollbracht hat, betrifft die Kapazität des Zählers. Die Meßröhre muß, wie schon erwähnt, möglichst eng sein, um genaue Ablesung auch geringer Niederschläge zu gestatten. Da ihre Länge durch bauliche Rücksichten begrenzt ist, nimmt also die Kapazität des Zählers in dem Maße ab, wie man die Empfindlichkeit vergrößert. Daß aber keine der bisher behandelten Konstruktionen mit einfachem Meßrohr in bezug auf Kapazität den Erfordernissen der Praxis genügte, zeigt eine einfache Betrachtung. Bei einem Kilowattstunden-tarif ist es zur Aufmachung der Stromrechnung erforderlich, daß am Zähler wenigstens die Zehntel-Kilowattstunden noch bequem ablesbar sind. Um dies zu erfüllen, muß 1 Hektowattstunde einer Niveaudifferenz der Quecksilbersäule von wenigstens 1 mm entsprechen, da Bruchteile eines mm wegen der vom Quecksilbermeniskus bedingten Ungenauigkeit nicht mehr scharf abgelesen werden können. Mit der Länge des Meßrohres wird man nicht gut über 30 cm gehen dürfen; die Kapazität eines Quecksilberzählers mit einfachem Meßrohr ist demnach auf 30 Kilowattstunden begrenzt. Nun verbraucht aber bei einer mittleren Benutzungsdauer von täglich 3 Stunden eine 16kerzige Glühlampe in einem Monat $3 \times 30 \times 0,05 = 4,5$ Kilowattstunden, d. h. bereits bei einer Anlage von 7 Glühlampen würde ein derartiger Quecksilberzähler nicht mehr ausreichen, wenn er nur einmal im Monat abgelesen und bei dieser Gelegenheit auf Null zurückgebracht werden sollte.

Anordnung
von
Münseberg.

Dies hat offenbar schon Münseberg erkannt, und deswegen, wie aus Fig. 58 ersichtlich, in Verbindung mit dem Meßrohr K ein graduiertes Überlaufrohr K^2 von gleichem Fassungsvermögen angeordnet; sobald Rohr K voll ist, fließt das Quecksilber in K^2 ab. Die Kapazität des Zählers ist auf diese Weise verdoppelt, und es leuchtet ein, daß sie durch Anbringung jeder weiteren Röhre um den gleichen Betrag vermehrt werden kann, allerdings auf Kosten der Einfachheit in der Ablesung.

Vergleichen wir diese Art Registrierung mit einem im mechanischen Zähler üblichen Zählwerk, so wird ihr grundsätzlicher Mangel klar: die Kapazität des ersten Zifferblattes, welcher die Einer anzeigt, wird dort durch das zweite verzehnfacht, durch das dritte ver Hundertfacht usw., während sie bei Münseberg nur verdoppelt, verdreifacht usw. wird. Es ist also die Aufgabe, den Quecksilberzähler dieser Dezimalregistrierung anzupassen.

Verbesserung
von
Wright.

Diese Verbesserung gelang der Mutual Electric Trust Ltd. in Brighton (Arthur Wright), und ist zweifellos in Hinblick auf die

praktische Verwendbarkeit des Quecksilberzählers als bedeutsamster Fortschritt anzusehen. Die Erfindung ist in Deutschland durch D. R. P. Nr. 123392 vom 27. Mai 1900, „Quecksilbervoltmeter mit Skalen zur Ablesung beliebig großer Einheiten“, geschützt, dessen erster Patentanspruch lautet:

„Quecksilbervoltmeter, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ablesen beliebig großer Einheiten die mit einer Skala versehenen Behälter, welche das von der Kathode abgetropfte Quecksilber enthalten, derart eingerichtet sind, daß sich jeder Behälter bei einer bestimmten Füllung in einen andern entleert, wobei ein Teilstrich an letzterem der ganzen Füllung des ersteren bzw. der ganzen Skala des ersteren entspricht.“

Dieser Grundgedanke hat nun verschiedene Ausführungsformen erhalten, von denen eine durch Fig. 61 im Prinzip dargestellt ist. 3 ist dort die Anodenkammer, 4 die wirksame Anodenfläche, 8 ist das Kathodengefäß, welches aber zugleich Meßgefäß ist, und deswegen eine Skala 16 trägt. Am Boden von 8 bildet eine Quecksilbermenge 5 die Kathode, welcher der Strom durch den federnden Platindraht 17 zugeführt wird; letzterer dient gleichzeitig zur federnden Befestigung der Kathodenröhre selbst. Ist nun die Röhre gefüllt, so überwiegt ihr Gewicht die Federkraft, die Röhre kippt nach vorn, und schüttet ihren Inhalt an der Spitze bei 18 in den darunter befindlichen Behälter 13 aus, dessen Durchmesser so weit gewählt, bzw. dessen Skala 15 so graduiert ist, daß immer eine Einheit einer ganzen Füllung von 8 entspricht. Skala 15 registriert also nach einer höheren Einheit als Skala 16.

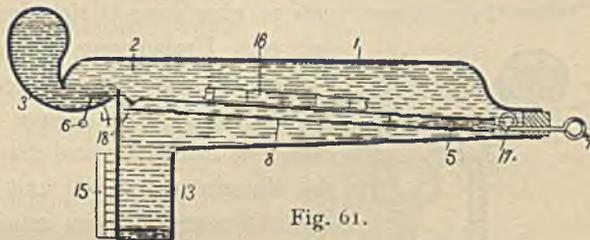


Fig. 61.

Bei dieser Ausführung muß indessen sorgfältig verhütet werden, daß die Kathodenröhre nach dem Überkippen zu früh zurückfedert, wenn nämlich erst ein Teil ihres Inhaltes entleert ist, aber doch schon das Übergewicht des Quecksilbers aufgehört hat. Konstruktiv betrachtet, darf also der Moment der Füllung nur eine rein auslösende Wirkung haben, und das Rohr muß sich zu diesem Zweck von vornherein in labilem Gleichgewicht befinden.

Zur Verwirklichung dieses Gedankens sind in der Patentschrift mehrere Wege angedeutet, von denen aber nur ein einziger vom Erfinder einer konstruktiven Ausbildung für wert gehalten wurde.

Zur Verwirklichung dieses Gedankens sind in der Patentschrift mehrere Wege angedeutet, von denen aber nur ein einziger vom Erfinder einer konstruktiven Ausbildung für wert gehalten wurde.

Letztere ist im Engl. Pat. Nr. 5593 vom Jahre 1900 beschrieben und in Fig. 62 dargestellt. Wie aus dieser ersichtlich, ruht die Kathodenröhre auf einem Schneidenlager 60 auf, und zwar von vornherein in der durch die Figur dargestellten Lage. Ist die Röhre voll Quecksilber, so legt sie sich mit einem Ruck nach der anderen Seite um,

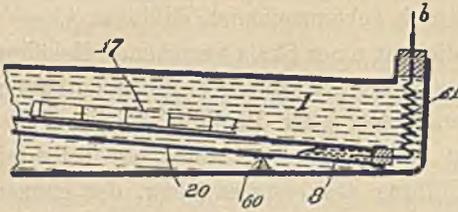


Fig. 62.

ohne in irgend einer Zwischenstellung stehen bleiben bezw. umkehren zu können. Die Entleerung erfolgt aus der neuen Lage heraus momentan, erst die vollkommen leere Röhre schwingt wieder in die erste Gleichgewichtslage zu-

rück. Es gibt also bei dieser Ausführung nur zwei Gleichgewichtstellungen, während die nach Fig. 61 angebrachte Röhre sich für jedes Quecksilberniveau in eine neue Gleichgewichtslage einstellt, in der eine Umkehrung der vorangegangenen Bewegung unmittelbar möglich ist. Diese Lösung hat allerdings eine Menge wunder Punkte: die dauernde Spannung und die Justierung der Feder, das Material von Feder und Schneide, die schwierige Ablesung an dem schräg stehenden Meßrohr, sowie ganz besonders der Rückschritt, welchen man durch die Vereinigung von Kathodenraum und Meßrohr begeht.

Endgültige Lösung beim Wrightschen Zähler.

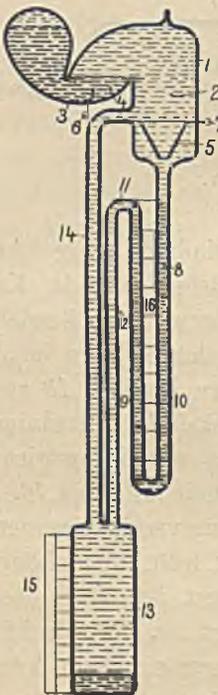


Fig. 63.

Zum Glück gelang es dem Erfinder, zu gleicher Zeit einen anderen, genial einfachen Weg zu finden, und die künstliche Hilfskraft der Feder durch eine von der Flüssigkeit selbst ausgeübte Kraftwirkung zu ersetzen. Diese Lösung ist durch den Apparat der Fig. 63 verwirklicht. Das ursprünglich einfache Meßrohr 8 hat hier U-förmige Gestalt erhalten, so daß das angesammelte Quecksilber im linken Schenkel 9 stets eben so hoch steht wie im Schenkel 10. Schenkel 9 steht am oberen Teil 11 durch eine Röhre 12 mit dem großen Behälter 13 in Verbindung. Letzterer kommuniziert seinerseits wieder direkt mit der

Zersetzungskammer 2 durch Rohr 14. Mit dem Moment nun, wo die im Rohr 8 enthaltene Quecksilbermenge so hoch steht, daß der erste Tropfen bei 11 in das Rohr 12 überfließen muß, tritt sofort

eine Heberwirkung ein und saugt mit einem einzigen Ruck die gesamte Quecksilbermenge in das Rohr 12 ab, von wo sie auf den Boden von 13 gelangt. Der Durchmesser von 13 ist so bemessen, daß eine Einheit der beigegebenen Skala 15 einer vollen Füllung des Meßrohres 8 entspricht, also die nächsthöhere Einheit gegenüber derjenigen von Skala 16 angibt.

Konstruktiv noch praktischer ist die im Engl. Pat. Nr. 17262 vom Jahre 1900 desselben Erfinders enthaltene Anordnung der Fig. 64, welche das Verbindungsrohr 14 überflüssig macht. Die Röhren 10, 9 und 12 der Fig. 63 münden nämlich hier in ein weites, mit Elektrolytflüssigkeit gefülltes Rohr, welches oben mit dem Zersetzungsräum durch Öffnungen 15 der trichterförmigen Wand kommuniziert und dadurch das Nachströmen der Flüssigkeit bei Entleerung des Meßrohres ermöglicht. Das Röhrensystem ist bei dieser Anordnung auch vollkommen gegen äußere Einflüsse geschützt.

Eine etwas andere Ausführungsform dieser Wrightschen Registrierung sieht Friedrich Lux in dem Quecksilberzähler nach D. R. P. Nr. 147792 und D. R. P. Nr. 147980 (beide vom 4. Mai 1902) vor. Das Quecksilber entleert sich aus dem ersten Behälter in einen zweiten (mit höherer Maßeinheit) durch eine Kapillaröffnung, sobald der Niederschlag genügende Höhe erreicht hat, um den Druck der Oberflächenspannung zu überwinden.

Diese Ausführung, welche nicht Gegenstand eines Schutzanspruches ist, fällt natürlich unter das Wrightsche Patent.

Wenn man das Gefäß 13 in der Fig. 64 wiederum zu einem U-förmigen Meßrohr von genügend großem Querschnitt ausbilden würde, könnte man theoretisch eine weitere höhere Einheit registrieren; indessen besteht hierfür praktisch kein Bedürfnis mehr, vielmehr genügt, wie weiter unten gezeigt wird, der Zähler mit zwei Skalen vollkommen. Die letztbeschriebene Ausführung ist in dem Wrightschen Zähler, dem einzigen, welcher in die Praxis gedrungen ist,

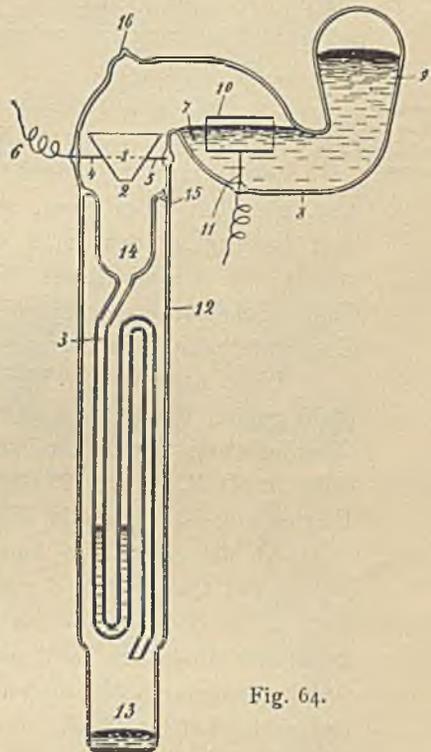


Fig. 64.

adoptiert; sie stellt die vollkommenste Ausbildung der Kathodenseite des Quecksilberzählers überhaupt dar.

b) Die Anode.

Auch die bei Stromdurchgang an der Anode infolge Auflösung von Quecksilber erfolgende Niveauänderung kann zur Registrierung ausgenutzt werden; Versuche zur konstruktiven Ausbildung der Anode für diesen Zweck finden später Erwähnung.

Aber selbst wenn die Ablesung nur an der Kathode erfolgt, macht doch der gleichzeitige anodische Vorgang, wenn der Zähler im ganzen störungsfrei arbeiten soll, eine besondere Durchbildung der Anode notwendig.

Konstant-
haltung des
Quecksilber-
niveaus.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, daß jede durch elektrolytische Auflösung bewirkte Niveauänderung des Anodenquecksilbers auch den Leitungswiderstand der Lösung verändert. Dieselbe Gefahr trat, wie oben besprochen, schon bei der Kathode auf und wurde dort beseitigt, indem man das neu ausgefällte Quecksilber sofort wieder von der wirksamen Kathodenfläche abführte. Hier liegt der Fall umgekehrt; das elektrolytisch weggeführte Quecksilber muß zwecks Konstanterhaltung des Niveaus aus einem Vorratsraum ersetzt werden.

Diese Aufgabe hat Wright im Engl. Pat. Nr. 2222 vom Jahre 1900 gelöst, dessen Anspruch 7 die „anodische Speisung („feeder“)(Nachlieferung von Quecksilber) der Anodenkammer“ schützt. (Dasselbe im D. R. P. Nr. 123409 vom 27. Mai 1900, Anspruch 2.) Die Einrichtung ist bereits in Fig. 56 (s. o.) enthalten.

An die eigentliche Anodenkammer ist eine Wulst angeblasen, welche mit Quecksilber 4 gefüllt ist. Da das Anodenquecksilber 3 dem Elektrolyten bei 5 den Eintritt in den Vorratsraum versperrt, kann kein Austausch stattfinden, ehe nicht die Oberfläche der Anode sinkt und dadurch bei 5 den Durchlaß für einen Flüssigkeitstropfen frei gibt. Letzterer geht nun in den Vorratsraum über und läßt einen Quecksilbertropfen heraustreten, welcher das Niveau von 3 wieder auffüllt. Es ist also ein bekanntes hydrostatisches Prinzip hier in sehr glücklicher Weise angewendet.

Ver-
hinderung
von Kon-
zentration-
änderungen

durch
Höherlegung
der Anode

Eine weitere konstruktive Aufgabe stellt die bereits oben erwähnte (s. Teil II, S. 62f.) Konzentrierung der Anodenflüssigkeit infolge von Ionenwanderung. Wie auf S. 63 erwähnt, hatte hiergegen bereits Lenz vier Vorsichtsmaßregeln angegeben, deren eine darin bestand, die Anode oberhalb der Kathode anzuordnen, so daß die durch Konzentrierung schwerer werdende Anodenflüssigkeit von selbst abfließt und sich mit dem übrigen Elektrolyten vermischt. Wright hat also Un-

recht, wenn er z. B. im Engl. Pat. Nr. 17262 vom Jahre 1900 die Priorität dieses Gedankens für sich in Anspruch nimmt; nur hat allerdings kein anderer Konstrukteur vor ihm diese Anordnung angewendet, denn sowohl bei dem Zähler von Münsberg, wie von Mc. Kenna & Weed liegt die Kathode oberhalb der Anode. Der von der höher gelegten Anode ausgehende Flüssigkeitsaustausch ist in Fig. 65 durch Pfeile illustriert. Die schwere Lösung gleitet über den Rand 10 an den Wänden entlang herunter, während in der Mitte von der Kathode C die leichtere Flüssigkeit aufsteigt. Die volle Wirkung dieser Einrichtung kann allerdings nur erwartet werden, wenn der Quecksilberspiegel von A niemals unter die Überlaufkante 10 sinkt, da sich sonst eine Mulde mit ruhender Flüssigkeit bilden muß; es gehört also hierzu notwendig der Wrightsche „Feeder“, welcher das Niveau von A konstant hält. Besonders willkommen ist es auch, daß das Quecksilber infolge seiner Oberflächenspannung in der Anodenkammer (die in Fig. 65 als Ring ausgebildet ist) eine konvexe Oberfläche annimmt.

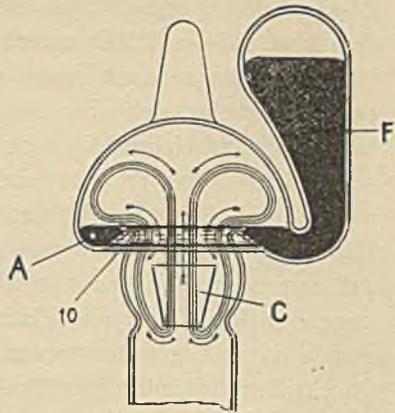


Fig. 65.

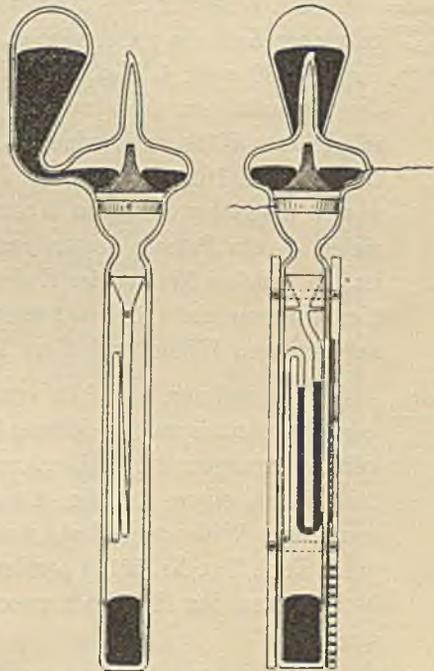


Fig. 66.

Wie sich nun gezeigt hat, ist in einem Zähler die Zirkulation um so besser und infolgedessen auch der Widerstand bzw. die Widerstandsänderung um so geringer, je konvexer die Anodenoberfläche ist. Man macht daher die Mulde zur Aufnahme des Quecksilbers so flach als möglich; um trotzdem dem Quecksilber in der Anodenmulde genügenden Halt zu geben, ist die Reason Mfg. Co., welche den Wrightschen Zähler fabriziert, nach D. R. P. Nr. 146215 vom 11. März

1903 dazu übergegangen, die Anode mit einem feinmaschigen Drahtnetz vollkommen zu umgeben (Fig. 66). In dieser Figur dient das Gitter als einziger Anodenträger und macht die Glasmulde ganz überflüssig. Durch dieses Gitter ist ein Überspülen von Quecksilber über den Rand, wie es früher manchmal vorkam, allerdings ausgeschlossen, ferner die Anode auch unten vom Elektrolyten bespült; diese Anordnung scheint sich aber aus anderen Gründen nicht bewährt zu haben, vermutlich weil die engen Maschen des Netzes (nach der Patentschrift 40 Maschen pro qcm) sich nach einer gewissen Zeit vollsetzen und dadurch der innere Widerstand kolossale Werte annehmen mußte. Das letzte Modell (1905) wurde mit Rücksicht hierauf so abgeändert, daß nur noch auf dem innern Rand (10) der Anodenmulde ein genügend hoher Kranz aus Platinnetz aufgeführt ist, dessen Maschen gerade so groß gewählt werden, daß eben noch ein Durchfließen von Quecksilber verhindert ist. Praktische Erfahrungen über dieses Modell sind dem Verfasser nicht bekannt geworden.

durch andere
Zirkulations-
einrich-
tungen

Um eine ähnliche Zirkulation des Elektrolyten auch bei höhergelegener Kathode zu erreichen, schlägt Friedrich Lux im D. R. P. Nr. 147980 vom 4. Mai 1902 die Anbringung eines Röhrchens über der Kathode vor, das eine Art Kaminwirkung ausüben soll. — Bei in gleicher Höhe angeordneten Elektroden will Felix Becker nach D. R. P. Nr. 162468 vom 16. Juli 1904 einen Flüssigkeitsausgleich durch möglichst geringen Abstand der Elektroden voneinander erzielen — ein Patent, dessen rechtliche Bedeutung kaum verständlich ist; da gleiches Niveau der Elektroden keine Erfindung ist, und jeder Konstrukteur auf möglichst engen Zusammenbau schon mit Rücksicht auf geringen Widerstand Wert legen muß.

durch
Erwärmung.

Ein anderer, ebenfalls von Lenz vorgeschlagener Weg (s. S. 63) zur Konzentrationsausgleichung besteht in der Einleitung von Flüssigkeitsbewegungen durch Erwärmung der Anodenlösung. Wright hat dies durch einen um die Anodenkammer herumgelegten elektrisch erwärmten Widerstandsdraht konstruktiv verwirklicht, wie in Fig. 67 (nach Engl. Pat. Nr. 5593) gezeigt; zur Vermeidung von Effektverlusten bezieht man den Heizdraht zweckmäßig in den gesamten Shuntwiderstand ein.

Dieses Mittel muß indessen an den durch Erwärmung der Berührungsstelle zwischen Quecksilber und Elektrolyt auftretenden Thermokräften scheitern. Letztere können auf Grund einer von Bouty aufgestellten Formel (s. Wiedemann, Elektrizität, II S. 309, § 419) berechnet werden.

Die auftretende EMK beträgt danach

$$e = m(t - t')D,$$

wo D die Einheit des Daniellschen Elementes, $t - t'$ die Temperaturdifferenz, und m eine innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängige Konstante ist.

Für Hg in Lösungen von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ beträgt

$$10^6 m = 140,$$

folglich wird

$$e = 140 \cdot 10^{-6} \cdot 30 \cdot 1,1 \text{ Volt},$$

wenn wir die Anode auf 30° Übertemperatur erwärmen, also

$$e \text{ ungefähr} = 0,005 \text{ Volt}.$$

Da diese EMK einen vom kalten zum warmen Quecksilber gerichteten Strom einzuleiten strebt, ist sie der wirksamen EMK entgegengerichtet und bedingt daher einen Minusfehler. Bei $\frac{1}{20}$ Belastung des Wright-Zählers, dessen Shuntspannung ca. 0,05 Volt beträgt, müßte dieser Minusfehler 10% ausmachen.

Auch wenn diese Rechnung nur angenähert gilt, so zeigt sie jedenfalls, daß durch Erwärmung der Anode bedenkliche Störungsquellen eingeführt werden. In der Praxis ist dies Verfahren auch tatsächlich nie angewandt worden.

Ein weiterer, etwas abenteuerlicher Vorschlag stammt von Friedrich Lux (D. R. P. Nr. 147792 vom 4. Mai 1902), der den Elektrolyten durch elektrodynamische Stromwirkung in Rotation versetzen will. Über die zugrunde liegende physikalische Erscheinung s. Ztschr. f. Elektrochem., 1900.

Wie eingangs erwähnt, hat man auch versucht, die Volumabnahme des Anodenquecksilbers zur Registrierung zu benutzen. Eine entsprechend ausgebildete Anode zeigt Fig. 68, welche dem Engl. Pat. Nr. 5593 vom Jahre 1900, von A. Wright, entnommen ist. Mit der eigentlichen Anode 6 kommuniziert eine Hilfskammer 35 , welche in eine schräge, oben offene Röhre 9 , von möglichst geringem Durchmesser und mit Skala 17 versehen, übergeht. Über das Quecksilber der Hilfskammer ist eine netzende Flüssigkeit geschichtet, welche die Röhre füllt. Sinkt nun infolge Auflösung von Quecksilber der Anodenpiegel, so tritt aus der Hilfskammer 35 etwas Quecksilber in den Anodenraum über, bis die

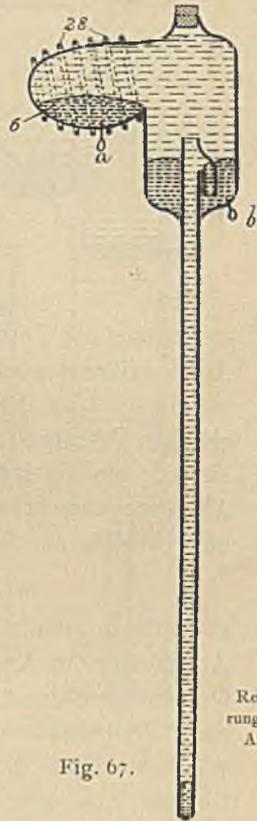


Fig. 67.

Registrierung an der Anode.

Drucke auf beiden Seiten im Gleichgewicht sind. Diese geringe Senkung des Quecksilberspiegels bringt einen gleichzeitigen Fall des Flüssigkeitsniveaus im Rohre 9 mit sich, welcher um so größer ist, je kleiner der Querschnitt des Rohres im Verhältnis zu dem der Hilfskammer ist. Das Verhältnis dieser Querschnitte ist also gewissermaßen die „Übersetzung“ dieser Registriervorrichtung.

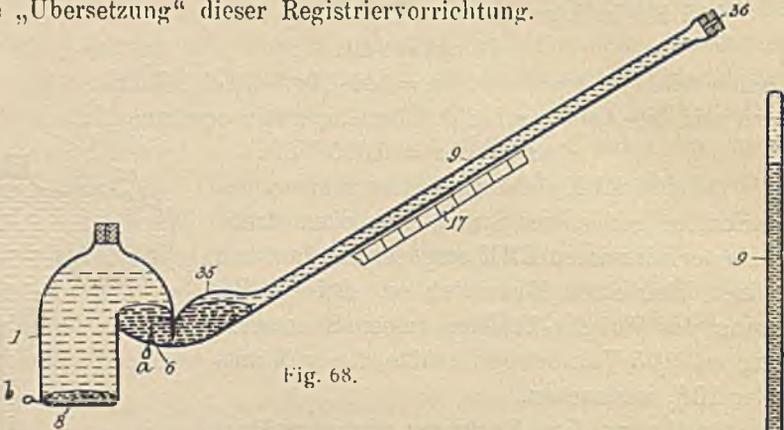


Fig. 68.

In der beschriebenen Konstruktion ist die unumgängliche Forderung der Konstanterhaltung des Anodenniveaus noch nicht berücksichtigt. Dies geschieht erst in der ebenfalls von Wright in der gleichen Patentschrift angegebenen Ausführung nach Fig. 69, wo die lange, mit Skala zur unmittelbaren Ablesung versehene Röhre 9 oben geschlossen ist und zugleich als Vorratsraum (feeder) wirkt.

c) Diaphragmen.

Diaphragmen.

Ganz anders gestaltet sich die konstruktive Ausbildung der Anode sowohl wie der Kathode des Quecksilberzählers durch Einführung von Diaphragmen. Diaphragmen sind bekanntlich poröse Scheidewände, welche den Anoden- und Kathodenraum trennen, ohne den Stromdurchgang zu verhindern; man nimmt dazu porösen Ton, Asbest, Filz und ähnliche Materialien. Zahlreiche Vorschläge sind gemacht worden, um den Quecksilberzähler durch Anbringung von Diaphragmen zu vereinfachen.

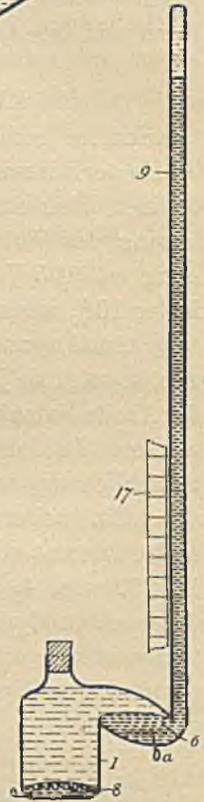


Fig. 69.

Leider hat bisher noch kein Material für die Diaphragmen angegeben werden können, welches ihre praktische Verwirklichung erlaubt hätte. Die bisher bekannten Materialien haben folgende Mängel:

1. Der elektrische Widerstand ändert sich mit der Benutzungszeit, und zwar in zunehmendem Sinne, weil die Poren der Membran

sich allmählich verengen und hierdurch die Querschnitte der Flüssigkeitskanäle, welche die Leitfähigkeit bestimmen, geringer werden (vergl. Haber, Elektrochemie, S. 463). Außerdem ist an den Grenzflächen vielfach Polarisisation beobachtet worden. Alles dies ist beim Nebenschlußzähler aber ganz unzulässig.

2. Die mechanische Haltbarkeit ist sehr begrenzt, weil die betreffenden Stoffe sämtlich mit der Zeit morsch werden und zerfallen. Dadurch würde der Lebensdauer des Zählers eine viel zu enge Grenze gesetzt werden, mindestens aber häufige Auswechslung des Diaphragmas nötig werden, was nur in der Fabrik möglich ist.

3. Die freie Diffusion und Kommunikation der Flüssigkeit zwischen Anoden- und Kathodenraum, welche, wie wir sahen, gerade beim Quecksilberzähler von so großer Bedeutung ist, würde durch die Zwischenwände verhindert werden.

Es ist hiernach begreiflich, daß alle Zählerkonstruktionen mit Diaphragmen auf dem Papier geblieben sind. Der Vollständigkeit halber seien nachstehend einige der bezeichnendsten Formen aufgezählt.

Gewissermaßen die Urform des Hg-Zählers mit Diaphragma ist Fig. 70, nach dem Engl. Pat. Nr. 5841 vom Jahre 1900 von Cluiterbuck, der jedenfalls zum Concern der Reason Co. gehörte. 6 ist das Diaphragma, welches auf dem Ansatzring 7 der Glasröhre 1 ruhend, das Anodenquecksilber 8 trägt. 3 ist ein Platindraht, dessen Spitze die Kathode bildet, um den Abstand zwischen den Elektroden trotz zunehmenden Quecksilberniederschlag zu unverändert zu erhalten.

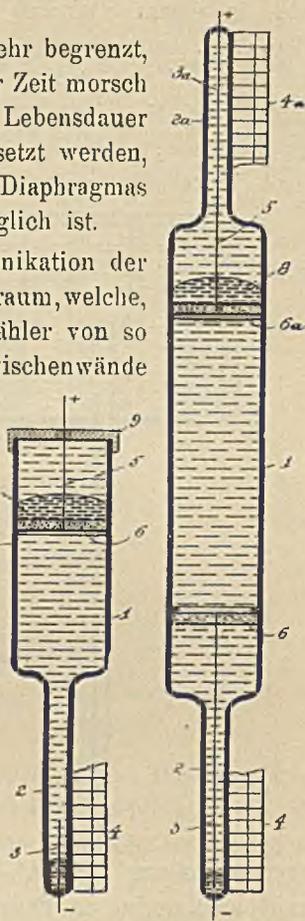


Fig. 70.

Fig. 71.

Verwendung derselben in Hg-Zählern.

Fig. 71 zeigt nach der gleichen Patentschrift einen Apparat, bei dem Anode und Kathode symmetrisch ausgebildet sind; ist die Kapazität erschöpft, so wird der Anfangszustand durch einfaches Umdrehen des Zählers wieder hergestellt.

Fig. 72, nach Engl. Pat. Nr. 9746 vom Jahre 1900, von Arthur Wright und der Reason Co., gibt eine Konstruktion, bei der die Elektroden konzentrisch nebeneinander angeordnet sind. Auch die

Kathode ist hier Quecksilber, das Meßrohr *11* ist in bekannter Weise als Überlaufrohr ausgebildet.

Eine sehr elegante Konstruktion stellt Fig. 73 aus demselben Engl. Pat. dar. Das Quecksilber der Anode und der Kathode ist jedes in einem Säckchen *1* und *2* aus Pergament, Schweinsblase oder dergl. untergebracht, welche am unteren Ende der graduierten Glasröhren *5* und *6* dicht befestigt sind. Die äußerst kompendiöse Anordnung, die leichte Auswechselbarkeit der Teile bei vorkommenden Defekten, und die bequeme Herstellung des Anfangszustandes durch Vertauschung der Pole würden diesem Zähler eine hervor-

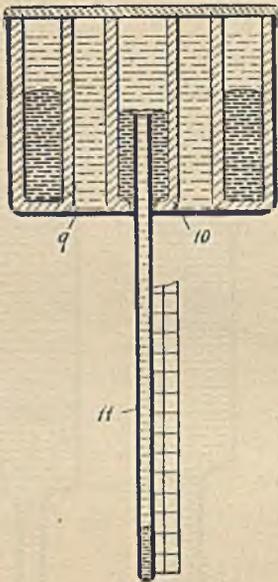


Fig. 72.

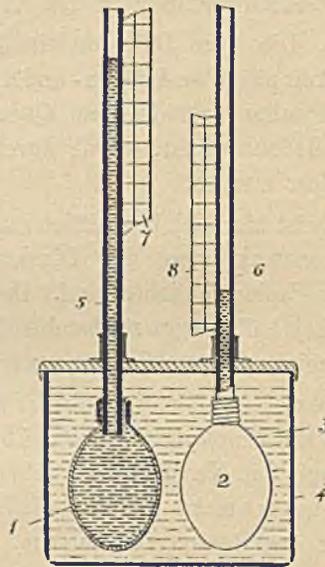


Fig. 73.

ragende Stellung sichern — wenn es eben gelänge, für die Membran ein Material zu finden, das von den erwähnten Mängeln aller vorläufig bekannten Diaphragmen frei ist.

Schließlich ist hier noch zu erwähnen der von Professor Lehfeldt, London, konstruierte „Lehfeldt-Zähler“, welcher durch Engl. Pat. Nr. 6499 vom Jahre 1900 geschützt ist (Fig. 74 u. 75). (Näheres über diesen Zähler s. auch Philosoph. Magaz. 1902, Januar.) *K* ist die Anodenkammer, *B* der Kathodenraum, beide mit Quecksilber gefüllt und in aufrechte Glasröhren mündend, in welchen sich der Stand des Quecksilbers markiert. Der Aufbau des Zählers besteht aus den Stahlböcken oder -platten *A* und *J*, den Ebonitrahmen *E* und *H*, sowie den Diaphragmenplatten *F* und *G*. Der enge Raum

zwischen den letzteren enthält den Elektrolyten. Sehr einfach ist die Demontage des Zählers, aber es dürfte schwer sein, absolute Dichtung zu erzielen.

d) Der Wrightsche Zähler.

Als die Quintessenz aus den brauchbarsten und bewährtesten ^{Wrightscher Zähler.} aller bisher beschriebenen Konstruktionsdetails ist nun diejenige Form des Quecksilberzählers hervorgegangen, welche unter dem Namen des „Wrightschen“ Zählers in die Praxis ziemlich guten Eingang gefunden hat. Sie ist aus Fig. 76 in Vorder- und Seitenansicht erkennbar. Die Kathode ist darin ungefähr identisch mit derjenigen von Fig. 64; *C* ist der Kathodentrichter, der aus blankem oder platinierterm Platin gemacht wird, *G* die Heberöhre mit der Grundskala, *S* die zweite

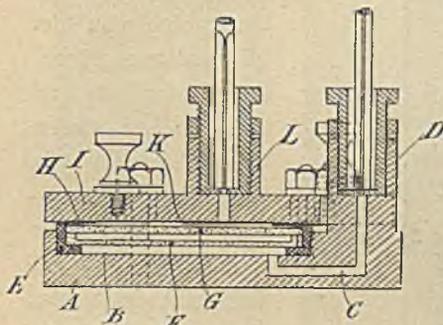


Fig. 74.

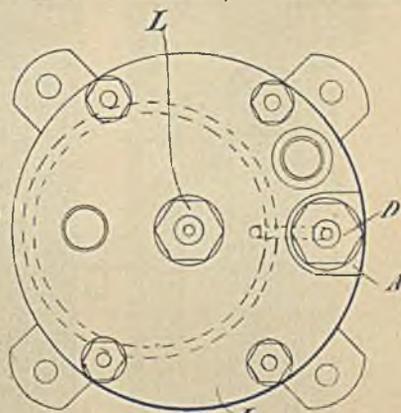


Fig. 75.

Skala zur Registrierung der nächst höheren Einheit. Das anodische Quecksilber, welches man vor dem Einfüllen auf besonders sorgfältige Weise reinigt, um alle Spuren fremder Beimischungen zu entfernen, ist, ebenso wie in Fig. 60, in einer ringförmigen Mulde *A* untergebracht, an welche der Feeder *F* ansetzt. Letzterer ist indessen nicht, wie man nach der bequemen Ausbildung der Fig. 69 wohl hätte erwarten können, mit Einrichtung zur Registrierung des Verbrauches versehen, sondern die Ablesung erfolgt lediglich an der Kathode. In der Tat hat nämlich die gleichzeitige Ablesbarkeit an Anode und Kathode in der Praxis einen schweren Nachteil: sie gibt, sobald nur die geringsten Abweichungen zwischen beiden auftreten, dem Konsumenten fortwährend Grund zu Reklamationen über seinen Zähler, wodurch dem Elektrizitätswerk Scherereien und Kosten entstehen. Will man sich also dieser Kontrolle nicht ohne Not aussetzen, so wird man sich mit der einfachen Registrierung begnügen und dann natürlich

derjenigen an der Kathode den Vorzug vor der anodischen geben, weil sie das Ablesen größerer Einheiten ermöglicht. — Der Elektrolyt ist eine 10% ige Lösung von Merkuronitrat und 1,25% freier Salpetersäure.

In Fig. 77 ist der Zähler mit seinem eisernen Gehäuse in offenem und geschlossenem Zustande dargestellt.

Fig. 78 zeigt die innere Schaltung des Zählers. Zwischen den Klemmen *D* und *E* verzweigt sich der Strom zum größeren Teile

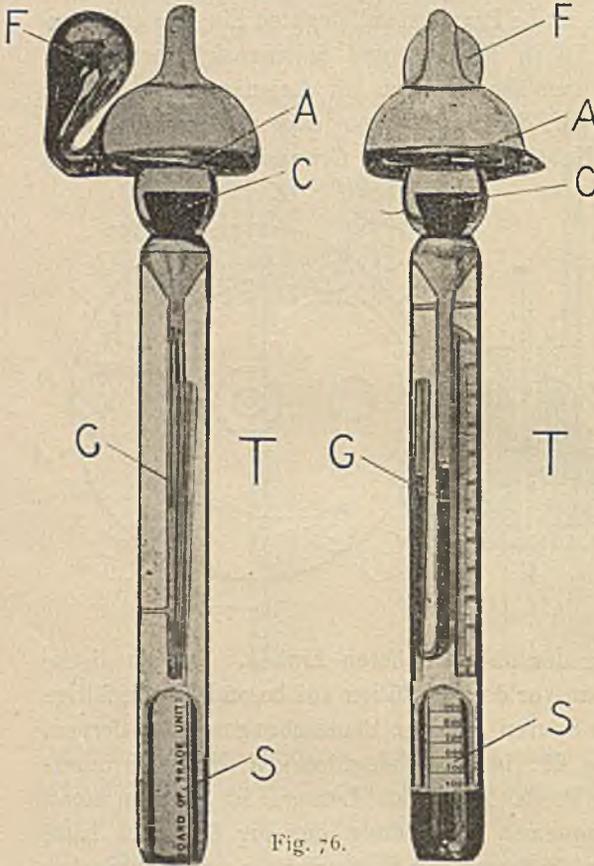


Fig. 76.

in den Shuntwiderstand *R*, zum anderen in den Zählerkreis.

Der Widerstand *R* wird so bemessen, daß er bei Vollbelastung 1 Volt verzehrt; sein Wert hängt also von der Normalstromstärke des Zählers ab und beträgt beispielsweise bei 5 Ampere etwa 0,2 Ohm, bei 10 Ampere 0,1 Ohm. Die Bemessung des gesamten Widerstandes im Zählerzweige setzt zunächst eine genaue Bestimmung des Zellwiderstandes voraus. Der übrige Widerstand des Zählerkreises hängt ab von der Spannung, für welche in Kilowatt-

stunden geeicht werden soll; je höher die Netzspannung, desto geringer wird der Widerstand bemessen, desto größer ist also der Strom, welcher durch die Zelle fließt. Obwohl der Zähler eigentlich nur Amperestunden mißt, wird er so eingerichtet, daß für die verschiedensten Spannungen der Einheit der Kilowattstunde stets das gleiche Quantum ausgefallten Quecksilbers entspricht, damit die Ablesegenauigkeit, bezogen auf die Kilowattstunde, stets dieselbe bleibt. (Ein Beispiel einer anderen Einrichtung zu gleichem Zwecke ist der

früher (S. 82) besprochene Schattner-Zähler, bei welchem je nach der Netzspannung der Spannungsabfall im Shunt und dadurch ebenfalls der Meßstrom variiert wird.) Der Widerstand des Zählerkreises schwankt zwischen 12 und 24 Ohm, wovon ein Teil in die, nach einer auf S. 21 erwähnten Methode zu berechnende Kompensationsspule aus feinem Kupferdraht, der Rest in eine Vorschaltspule aus Platinoid gewickelt wird.

Der Zähler wird in Normalgrößen von 3 bis 5, 10, 15 und 25 Amperes geliefert, welche sich durch den Shuntwiderstand von-

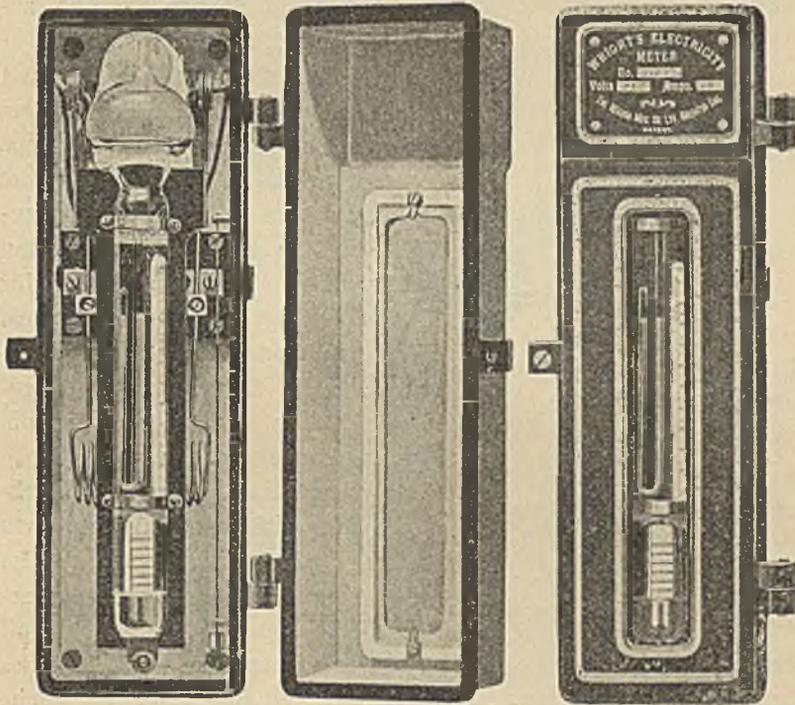


Fig. 77.

einander unterscheiden. Die Eichung der Zähler geschieht nach zwei Richtungen. Einmal werden die Meßröhren kalibriert, indem man einige Punkte der Skala durch Einfüllen der genauen Quecksilbermenge aus geeichten Normalgefäßen festlegt und danach die Skala einteilt; man kann auch die Füllung feststellen, bei welcher der Überlauf zur zweiten Röhre eintritt, dieselbe gleich 100 Einheiten annehmen und danach die Einteilung vornehmen. Hierauf werden die Skalen eingebaut, die Zelle gefüllt, und die Zähler kommen in die Eichstation. Nunmehr wird eine große Zahl, 200 bis 500 Stück, in Serie auf Dauer geschaltet und über eine Woche lang mit wechsell-

den Belastungen betrieben. Jeden Morgen werden Ablesungen gemacht, mit den Angaben eines mitlaufenden Normalzählers (Motorzählers oder dergl.) verglichen, und daraus die Amperestundenkonstante des Zählers (Teilstriche pro A.-Std.) entnommen; gleichzeitig wird aus dem Spannungsabfall der Widerstand der Zelle bestimmt. Der durchschnittliche Fehler der Serie darf zum Schluß nicht größer als 1% sein, d. h. die Abweichungen der einzelnen Zähler nach oben oder unten müssen sich bis auf 1% aufheben. Ist dies der Fall, so wird

der Zähler herausgegeben, um mit dem Vorschalt- und Shuntwiderstand zusammengebaut zu werden.

Für Installationen von $2\frac{1}{2}$ und 5 Ampere wird an Stelle des Zählers mit zwei Skalen eine einfachere Type geliefert, welche in Fig. 79 abgebildet ist und nur eine einzige gerade Skalenröhre bis zu 250 Kilowattstunden enthält. Der abgebildete Zähler für 230 Volt genügt beispielsweise für ca. 450 Brennstunden der gesamten Installation; ein für nur 115 Volt geeichter Zähler würde sogar für die doppelte Zeit ausreichen.

Wenn ein Zähler die Grenze seiner Kapazität erreicht hat, was allerdings nicht öfter als einmal im Jahre eintreten kann, muß er gelegentlich der letzten Ablesung auf Null

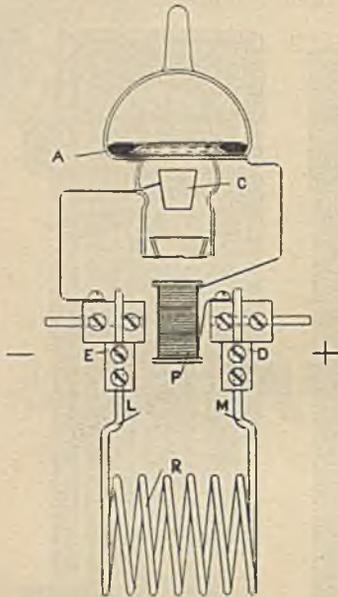


Fig. 78.

gebracht werden; auf die in Fig. 80 veranschaulichte Weise ist dies sehr bequem auszuführen. Wie man sieht, ist die Platte, auf welche das Zellgefäß montiert ist, selbst drehbar an einem mit der Grundplatte zusammenhängenden Bock befestigt, so daß das Gefäß um den Drehpunkt gekippt werden kann. Das ganze Quecksilber läuft dann zur Anode und weiter zum Anodenbehälter zurück, und die Registrierung kann wieder von Null aus beginnen.

Der Wrightsche Zähler wurde von der Reason Mfg. Co. im Herbst 1901 auf den Markt gebracht und soll vor einigen Jahren in England in über 150 Zentralen mit insgesamt ca. 25000 Stück im Gebrauch gewesen sein. In Deutschland hatte Friedr. Lux jr. in Ludwigshafen eine Zeitlang die Ausführung und den Vertrieb dieses Zählers übernommen, doch gelang seine Einführung hier nicht.

Die Vorteile dieses Zäblers sind bei Besprechung seiner Details gewürdigt worden; ein wesentlicher Nachteil ist der folgende:

Die Eichung des Zäblers bei kleinen Belastungen ist für praktische Verhältnisse zu langwierig. Dies gilt nach dem auf S. 74 (letzter Absatz) Gesagten bis zu einem gewissen Grade für alle elektrolytischen Zähler, beim Quecksilberzähler ist dieser Fehler aber noch verschlimmert durch folgenden Umstand. Das Quecksilber tropft nicht gleichmäßig in das Meßrohr hinunter, sondern bleibt zunächst in kleinen Kügelchen an der Platinkathode hängen. Durch Rütteln des Zäblers vor der Ablesung kann man

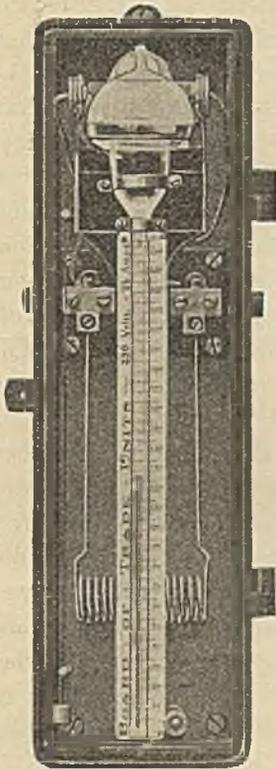


Fig. 79.



Fig. 80.

bewirken, daß ein Teil des nicht freiwillig abfallenden Quecksilbers hinzukommt. Dieser von Zufälligkeiten abhängige Betrag kann bis zu einer Einheit ausmachen. Bevor der hierdurch mögliche Fehler gegen die Gesamtzahl verschwindet, muß die Eichung über einige hundert Kilowattstunden ausgedehnt werden, was bei kleinen Zählern, insbesondere, wenn sie

bei unteren Belastungen geprüft werden sollen, Wochen und Monate dauern kann. Ein praktischer Zähler aber sollte in jedem Moment verifizierbar sein!

Eingehende Untersuchungen über den Wrightschen Zähler hat Direktor Leth vom städtischen Elektrizitätswerk in Kopenhagen vorgenommen und in der dänischen Zeitschrift „Elektrotechniker“, 1904 und 1905, veröffentlicht. Das Material ist allerdings ausschließ-

Unter-
suchungen
am
Wrightschen
Zähler
durch Leth.

lich durch Laboratoriumsversuche ermittelt, während die eigentlichen

Erfahrungen aus der Praxis (Nachprüfung eingebauter Zähler nach längerer Zeit) nicht publiziert sind. Nach privater Mitteilung des Herrn Direktor Leth an den Verfasser sind im Betriebe öfters Konstantenänderungen des Zählers beobachtet worden, ohne daß man einen ersichtlichen Grund dafür fand; ob dies aber auf prinzipielle Fehler des Quecksilberzählers oder nur auf mangelhafte Exemplare (unreine Ingredienzen im Elektrolyten oder dergleichen) zurückgeht, wurde nicht aufgeklärt.

Die Versuche in Kopenhagen wurden zuerst mit Wrightschen Zählern ohne Platinnetz an der Anode vorgenommen und 25 Zähler bei anfangs konstanter Belastung geprüft. Hierbei betrug die Abweichungen vom Sollwert für 23 Stück $\leq \pm 1,5\%$, für 2 Stück ca. 4% , und zwar sowohl bei Vollbelastung wie bei Zehntelbelastung. Auch Temperaturänderungen hatten keinen Einfluß. Anders waren die Resultate bei wechselnder Belastung, und zwar beim Übergang von hoher zu kleiner Stromstärke. Bekanntlich ist die Polarisation, welche durch den Stromdurchgang hervorgerufen wird, in gewissem Grade proportional der Stromstärke, d. h. ein stärkerer Strom ruft stärkere Polarisation hervor und umgekehrt. Die Gegen-EMK, welche der Vollstrom hervorruft, und die, bezogen auf Vollbelastung, einen Fehler von $1,5\%$ bedingt, müßte daher einen größeren Fehler mit sich bringen, wenn sie auch noch bei nachfolgender kleinerer Belastung unverändert wirksam bliebe; dies ist aber, wie Leths Untersuchungen zeigten, der Fall, wenn die Belastung plötzlich von Vollast auf einen geringen Wert zurückgeht. So ergaben die Versuche z. B. bei einem 10 Amperezähler, wenn die Belastung von $\frac{1}{1}$ auf $\frac{1}{20}$ herunterging, schon einen Fehler von 8% ; die hohe Polarisation fällt allerdings mehr oder weniger rasch ab, im vorliegenden Falle z. B. nach 25 Minuten auf 2% Fehler. Aber es können auch längere Störungen eintreten, wie ein 15 Amperezähler beweist, der erst mit Vollast, dann mit $\frac{1}{20}$ Belastung zuerst 15% , nach einer halben Stunde 8% und nach 2 Stunden noch über 3% Fehler gab. Die Genauigkeit des Zählers ist also abhängig von der vorausgegangenen Belastung. Würde die Anordnung von Wright zur Zirkulation der Flüssigkeit ideal wirken, so brauchte überhaupt keine Gegen-EMK — welche natürlich nur auf Konzentrationsunterschieden beruht — zu entstehen; die angestellten Messungen beweisen indessen, daß dies (wenigstens bei der vorliegenden Form des Wrightschen Zählers) nicht der Fall ist, daß vielmehr die Einrichtungen nicht bloß unvollkommen, sondern auch von Fall zu Fall in verschiedenem Grade wirken. Die mit der späteren Aus-

führung des Wrightschen Zählers mit Platinnetz angestellten Versuche lagen dem Verfasser nicht vor.*)

Es bleibt noch übrig, eine Gruppe von Quecksilberzählern zu besprechen, welche nicht nach dem Prinzip der Volumenregistrierung eingerichtet sind, sondern durch die elektrolytische Abscheidung eine Bewegung erzeugen, welche unmittelbar auf ein Zählwerk wirkt. Motorische
Quecksilber-
zähler.

So ist das im D. R. P. Nr. 123 410 vom 19. Juni 1900 beschriebene Quecksilbervoltmeter der Mutual Electric Trust Co. (Fig. 81) konstruiert.

Ein Zersetzungsgefäß 1 mit Anode 3 und Kathode 4 wird von einer Klammer 6 getragen und vermag um den Drehpunkt 7 zu schwingen; durch eine Feder 11 wird es in einer Anfangslage gehalten. Wenn nun Quecksilber von der Anode zur Kathode übergeht, erhält der untere Teil Übergewicht und bewirkt eine Drehung des Gefäßes im Sinne des Pfeiles. Der Ausschlag wird durch den gezeichneten Übertragungsmechanismus vom Zeiger 13 auf der Skala 14 angezeigt.

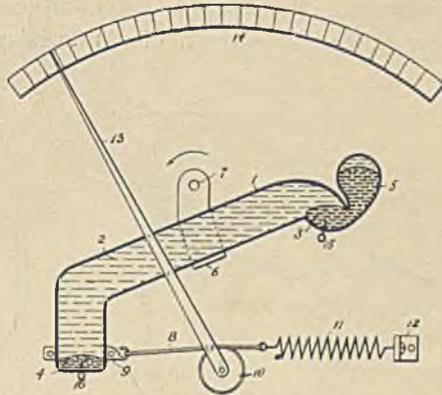


Fig. 81.

Auf demselben Vorgang basiert die Ausführung von Fig. 82 und 83 nach derselben Patentschrift, nur daß hier die Kippbewegung vermittels Sperrklinke 21 und Sperrrad 22 auf ein vollständiges Zählwerk übertragen wird. Durch Drehung des ersten Zählrades wird eine Kette in den mit der Zelle fest verbundenen Behälter 24 transportiert und dadurch der Anodenseite ein Gegengewicht zugeführt, welches den Quecksilberverlust ausgleicht und Rückschwingung be-

*) Auch das letztgenannte Modell des Wrightschen Zählers ist beim Erscheinen dieses Buches bereits überholt. Ähnliche Beobachtungen wie die von Leth sind auch an andern Stellen gemacht worden und haben die Reason Mfg. Co. zu einer exakt-wissenschaftlichen Untersuchung ihres Zählers angeregt, die unter Leitung von Prof. Abegg-Breslau durch H. St. Hatfield ausgeführt wurde. Auf Grund dieser Versuche wurde der bisherige Elektrolyt durch ein Doppelsalz aus Jodkali und Quecksilberjodid ersetzt, und zugleich einige kleinere konstruktive Änderungen angebracht, so z. B. der Ersatz der Platinkathode durch Iridium (vgl. S. 61, Fußnote), ferner des Netzes an der Anode durch ein Glasgitter u. a. Praktische Erfahrungen liegen noch nicht vor, Beschreibung und Theorie sind veröffentlicht in *Electrician*, Bd. LX, 1907, S. 279 ff. und 319 ff.

wirkt. Auf diese Weise gelangt die Klinke stets von neuem in die Eingriffsstellung.

Ein ähnlicher Gedanke liegt dem Engl. Pat. Nr. 14667 vom Jahre 1902 von Schattner, sowie dem D. R. P. Nr. 159914 vom 23. März 1904 von John Busch, zugrunde: durch Überführung des Quecksilbers von der Anode zur Kathode wird der Schwerpunkt des drehbar befestigten Zellgefäßes verlegt und das Gefäß zum Kippen gebracht. Bei Busch kippt das Gefäß nach teilweiser Entleerung der Kathode wieder in die Anfangslage zurück; auf die Mängel einer

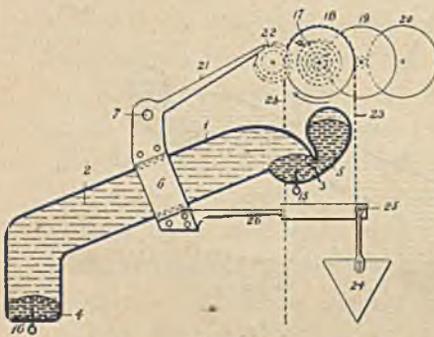


Fig. 82.

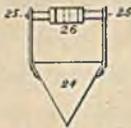


Fig. 83.

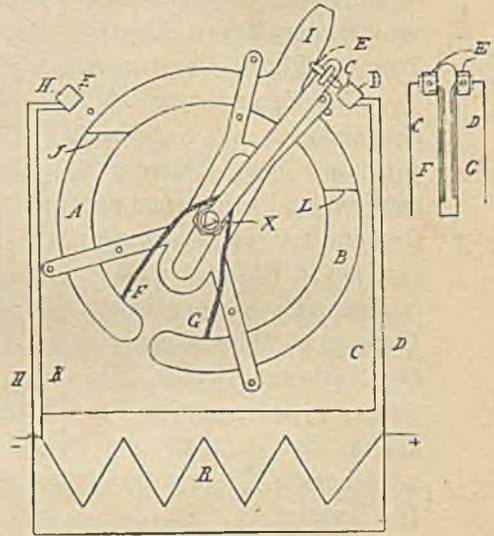


Fig. 84.

solchen Konstruktion ist schon auf S. 111 hingewiesen worden. Bei Schattner schaltet sich der Zähler bei Erreichung der neuen Gleichgewichtslage zugleich um und der ganze Vorgang verläuft nun rückwärts. Die Konstruktion von Schattner ist in Fig. 84 abgebildet. *A* und *B* sind die beiden Quecksilberelektroden, ihr Niveau ist durch *J* bzw. *L* bezeichnet; dazwischen ist das Gefäß mit Elektrolytflüssigkeit gefüllt. In *X* ist das Gefäß drehbar aufgehängt. Die Kontakte *E* schalten die Stromrichtung im Zähler um, je nachdem sie bei *HK* oder bei *CD* anliegen.

Eine weitere Konstruktion von Wright (Engl. Pat. Nr. 5593, Fig. 8) sieht ein automatisches Pumpwerk vor, welches, im Zähler selbst eingebaut, die niedergeschlagene Quecksilbermenge immer wieder in den höher gelegenen Anodenbehälter zurückbefördert. Gegenüber derartigen Gebilden ist selbst der mit den letzten Feinessen ausgestattete Volumenzähler noch ein Wunder an Einfachheit und Zuverlässigkeit!

Ein von Lux im D. R. P. Nr. 138400 vom 4. Mai 1902 angegebener, ebensowenig je praktisch ausgeführter Zähler beruht darauf, daß die Stromzuführung zur Anode, welche von oben her in das Anodenquecksilber eingeführt ist, infolge elektrolytischer Auflösung desselben außer Kontakt kommt. Die hierdurch bewirkte Stromschwächung wird benutzt, um die Stromrichtung umzukehren, und die Umkehrungen werden registriert.

Zum Schluß sei noch ein höchst originelles Konstruktionsprinzip erwähnt, welches gleichfalls auf unmittelbarer Bewegung beruht, aber im Gegensatz zum vorigen gerade durch seine Einfachheit fasziniert. Man stelle sich eine beiderseitig geschlossene Kapillarröhre von $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser vor, mit einem Quecksilberfaden gefüllt, der an einer Stelle durch ein ganz kurzes Fädchen von Flüssigkeit, z. B. Merkuronitrat, unterbrochen ist. Wird durch diese Röhre Strom geschickt, so tritt an den Grenzflächen des Flüssigkeitsfädchens Elektrolyse auf. An der einen Quecksilberkuppe wird Hg gelöst und scheidet sich an der anderen ab, der sichtbare Effekt dieses Prozesses ist also lediglich eine Verschiebung des Elektrolytfädchens (entgegen der Richtung des positiven Stromes). Die Größe dieser Verschiebung kann an einer Skala abgelesen werden und ist ein unmittelbares Maß für die durchgeschickten Amperestunden. Dieses Prinzip wurde von R. A. Lehfeldt aufgestellt, doch ist seine Anwendung nicht über einen Laboratoriumsversuch hinausgelangt (s. Philosophical Magazine, VI, Januar 1902, S. 158). Die Röhre wurde vertikal angeordnet, die obere Quecksilbersäule zur Anode, die untere zur Kathode gemacht, und der Strom durch Platindrähte zugeführt. Der Versuchsapparat hatte folgende Konstanten:

Querschnitt der Röhre = 0,624 mm, Elektrolytfaden ca. 6 mm lang. Zur Ablesung diente ein Mikrometer, bei dem 1 Teilstrich = 0,0785 mm bedeutete.

Der durchgeleitete Strom betrug $\frac{1}{12000}$ Ampere; 1,073 Std. Stromdurchgang entsprachen einem Teilstrich am Mikrometer, während die Rechnung 1,067 Std. erwarten ließ. Diese Meßgenauigkeit ist befriedigend, ließe sich aber durch Verfeinerung des Apparates noch erhöhen.

Es ist leicht einzusehen, wo die Grenzen für die Anwendbarkeit dieses Prinzipes liegen. Die Empfindlichkeit eines solchen Zählers, d. h. der auf der Skala angezeigte Ausschlag, hängt ab von der transportierten Quecksilbermasse, welcher er direkt proportional ist und dem Querschnitt q der Röhre, zu dem er im umgekehrten Verhältnis steht; da erstere wiederum der Intensität i des Meßstromes proportional ist, wird also die Empfindlichkeit des Zählers durch

den Ausdruck i/q dargestellt. Nun bedeutet aber dieser Ausdruck gleichzeitig die „Stromdichte“, welche andererseits mit Rücksicht auf die störenden Polarisationserscheinungen praktisch nicht über 10 bis 15 Milliampere pro qcm gesteigert werden darf. Legen wir 10 Milliampere als Höchstbelastung zugrunde, so beträgt, wie eine einfache Umrechnung ergibt, die Wanderungsgeschwindigkeit des Fadens 0,005509 cm oder $\frac{1}{20}$ mm für jede Stunde Vollbelastung.

Eine solche Registrierung ist aber für die Verhältnisse der Praxis ganz unzureichend.

3. Knallgas- oder Wasserstoffzähler.

Das „Knallgasvoltmeter“ hat im Laboratoriumsgebrauch eine wichtige Rolle gespielt, seit Faraday unter dem Titel „Über einen neuen Messer der Voltaschen Elektrizität“ (Pogg. Ann., Bd. 33, 1834) zum ersten Male beschrieb, wie der Apparat zur Wasserelektrolyse, an dem sich das Gesetz der elektrochemischen Äquivalente so augenfällig demonstrieren ließ, auch umgekehrt, unter Voraussetzung dieses Gesetzes, als-Coulombmesser oder Amperestundenzähler dienen könne. Bequemer und billiger Zusammenbau, Reinlichkeit und Handlichkeit in der Bedienung, und nicht zum wenigsten die unmittelbare Ablesbarkeit der Strommenge an einer graduierten Röhre (in ccm des entwickelten Gases) machen den Apparat in der Tat für diese Anwendung besonders geeignet. Eine große Anzahl derartiger Laboratoriumsvoltmeter sind in Bd. I dieser Monographien, „Elektrolyse des Wassers“ von Engelhardt, S. 36 bis 41, sowie S. 73ff., beschrieben und abgebildet.

Zum größten Teil können sie indessen nicht als technische Instrumente gelten und fallen deswegen aus dem Rahmen des vorliegenden Buches. Überall nämlich, wo das Volumen des entwickelten Gases unmittelbar als Meßgröße dient, reicht das Gasvoltmeter, welches ja nur in den Hauptstrom geschaltet werden kann, für praktische Verhältnisse nicht mehr aus; 1 Amperestunde entwickelt bereits 417,6 cm Wasserstoff, also ein 10 Amperezähler bei Vollast in einer einzigen Stunde mehr als 4 l. Welches Meßgefäß von annehmbaren Dimensionen würde also erst das Gasquantum aufnehmen können, welches den Monatskonsum eines Anschlusses repräsentiert!

Die Zählerpraxis benötigt also andere, gröbere Methoden zur Registrierung. Entweder muß anstatt des Volumens eine andere, weniger extensive Eigenschaft des entwickelten Gases gemessen werden; oder aber die erheblich langsamere Volumverminderung des Elektrolyten, welche 0,336 ccm pro Amperestunde beträgt, gegenüber 626 ccm an entwickeltem Knallgas.

Die letztere Methode sei zunächst besprochen. Die meisten Konstruktionen dieser Art greifen auf die ursprüngliche Form des Laboratoriumsvoltameters zurück; nur mußten natürlich alle Teile technisch so durchgebildet werden, daß rasche Abnützung oder Zerstörung ausgeschlossen ist.

Zähler mit
Registrie-
rung der
Volum-
abnahme des
Elektrolyten

Ein erster Versuch, das Laboratoriumsinstrument in diesem Sinne zum praktischen Zähler auszubilden, ist der amerikanische Zähler von Green (Am. Pat. Nr. 327391 vom 8. Juli 1885). Aller-

von
Green.

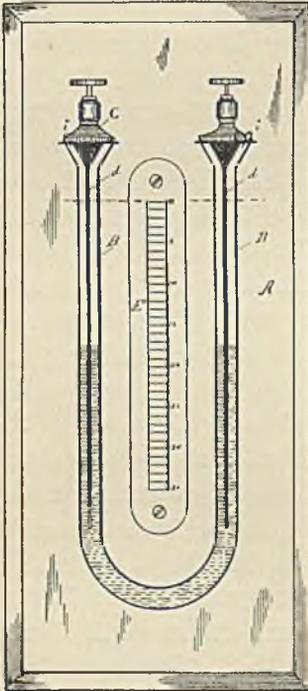


Fig. 85.

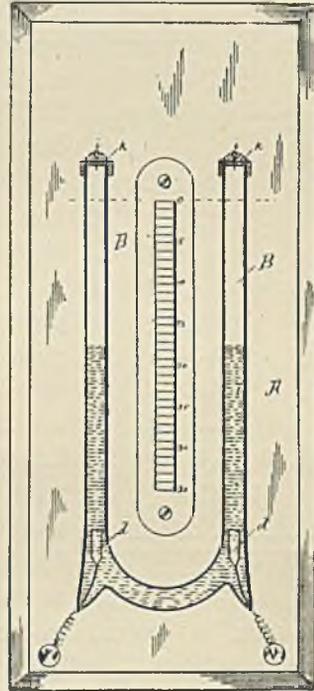


Fig. 86.

dings ist hier der Fortschritt noch nicht groß, und von praktischer Anwendung demgemäß auch nie die Rede gewesen. Fig. 85 u. 86 sind Abbildungen dieses Zählers. Der jeweilige Wasserstand gibt den Verbrauch an und wird an einer Skala abgelesen. Ein grober Fehler liegt in der Verwendung eines U-Rohres als Elektrolytgefäß; dadurch wird der Ausschlag, und damit die Ablesegenauigkeit auf die Hälfte derjenigen reduziert, welche in einer einfachen Röhre von gleichem Durchmesser zustande käme. Die Anordnung der Elektroden ist so getroffen, daß sie entweder (Fig. 85) von oben her in die Flüssigkeit reichen, oder (Fig. 86) von unten jede in einen Schenkel eingeschmolzen sind. Das Gas entweicht oben durch die Ventile *ii*.

In der amerikanischen Patentschrift 337679 vom 10. Sept. 1885 hat der Erfinder diesen Zähler noch weiter in der Weise modifiziert,

daß der Abstand der Elektroden und damit der innere Widerstand des Zählers von Hand variiert werden kann, „zum Zwecke, den Zähler verschiedenen Stromstärken anzupassen“. Fig. 87 zeigt eine solche Ausführung, mit einfachem Skalenrohr und verstellbaren Elektroden. Allerdings hätte diese Verstellbarkeit nur dann rechten Sinn, wenn der Zähler Shuntschaltung vertrüge, was aber beim Wasserzersetzungs-zähler nicht der Fall ist (siehe Teil II, S. 70).

Bastian-
Zähler.

Erfolgreicher war der von Bastian ausgebildete Zähler, der einzige, welcher sich in der Praxis behaupten konnte.

Die Entwicklung dieses Zählers vom Laboratorium zur Praxis ist aus den Patentschriften Engl. Pat. Nr. 5034 von 1898, D. R. P. Nr. 108408 vom 25. November 1898, und Nr. 130646 vom 12. September 1901 zu erkennen. Die beiden ersten sind ziemlich identisch und schützen die in Fig. 88 bis 91 abgebildete Konstruktion.

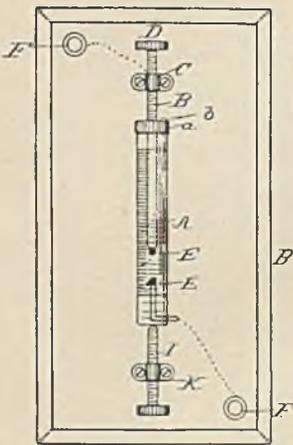


Fig. 87.

Die Elektroden nebst Zuleitungen und das Gasableitungsrohr bilden ein zusammengehöriges Ganze (s. besonders Fig. 89), welches in das zylindrische, unten kugelförmig erweiterte Elektrolytgefäß *a* von 22 cm Länge und 5 cm Durchmesser eingesetzt wird. Das Glasrohr *b* enthält noch ein zweites Rohr *c*, in jedem der beiden Rohre befindet sich ein Zuleitungsdraht aus Platin; am unteren Ende treten beide Drähte aus

und führen zu den Elektrodenblechen aus Platin *e* und *d*, mit den Abmessungen $33 \times 35 \times 0,5$ mm, welche durch ein Glasgestell distanziert sind. Das äußere Glasgefäß *a* trägt eine 100teilige Skala, die in der Höhe verstellbar ist, so daß der Revisor beim Nachfüllen von Wasser den Nullpunkt bequem justieren kann. Der ganze Aufbau ist etwas zerbrechlich und haftet noch sehr am Laboratoriumsmodell, an welches speziell die reichliche Verwendung von Glas und Platin erinnert. In dieser Hinsicht bedeutet das D. R. P. Nr. 130646 einen Fortschritt. Die Rohre und das Distanzstück für die Platinbleche (Fig. 92 u. 93) sind aus Hartgummi hergestellt, die Zuleitungen bestehen fast ihrer ganzen Länge nach aus Bleidraht. Nur die unterste Strecke ist Platindraht; wo dieser in den Elektrolyten eintritt, wird er mit einer Isolierschicht bedeckt, um die gefährdete Stelle gegen Durchschmelzen zu schützen. (Bastian hat auf dies in der Elektrochemie längst bekannte Hilfsmittel ein Engl. Pat. Nr. 21228 vom Jahre 1900 genommen!) Dadurch, daß die Rohre oben bei *d* und *d'*

hermetisch verschraubt sind, so daß die beginnende Gasentwicklung sofort die Flüssigkeit aus den Rohren verdrängt, kann in den Rohren keinerlei Elektrolyse vor sich gehen. An die Rohre schließt unten vermittelt eines Querbalkens *k* das beiderseitig offene Gehäuse *i* an, welches die Elektroden umgibt. Als Distanzstück zwischen den Elektroden dient ein Gitter *h*, das seinerseits in Führungen *jj* an den inneren Flächen des Gehäuses *i* ruht.

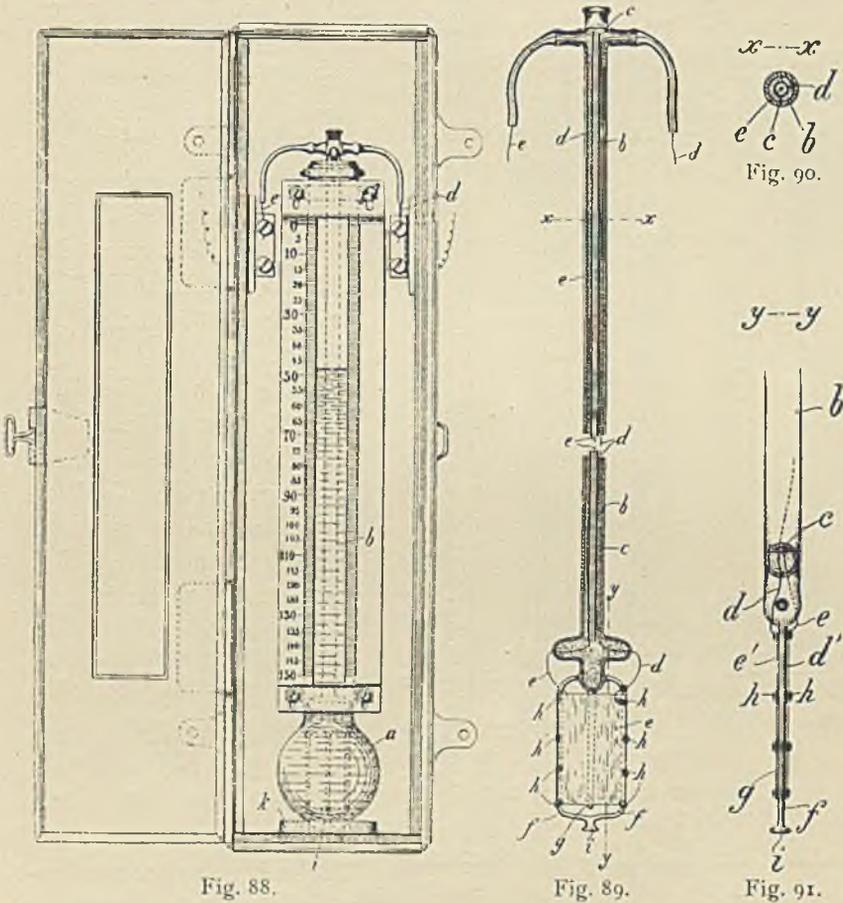


Fig. 88.

Fig. 89.

Fig. 90.

Die Gesamtanordnung dieses Zählers, welcher unter dem Namen „Bastian-Zähler“ von der Bastian Meter Co. Ltd., London, in den Handel gebracht wird, geht aus Fig. 94 hervor. Die Ablesung erfolgt bei geschlossenem Zählergehäuse bequem durch das Fenster. Das Gehäuse wurde anfangs aus Blech angefertigt, später aus Gußeisen; die Dimensionen sind ca. 30 cm in der Höhe und ca. 13 cm in der Breite. Das Glasgefäß ruht am Boden des Gehäuses auf einer Gummiplatte und wird mit Klammern an der Rückwand festgehalten.

Der Deckel wird von den beiden Zuleitungsrohren und einem Trichterrohr durchbohrt, letzteres zum Nachfüllen des zersetzten Wassers. Als Elektrolyt wurde anfänglich stark verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,03 genommen, späterhin verdünnte Natronlauge; zum Nachfüllen genügt dann Leitungswasser. Über die Vor- und

Nachteile des alkalischen Elektrolyten siehe Teil II, S. 68f. Um Verdunstung zu vermeiden, wird die Oberfläche des Elektrolyten mit Paraffinöl bedeckt, in dem zweckmäßig noch ein gefärbter Kohlenwasserstoff (z. B. Asphalt) gelöst ist, zwecks Erleichterung der Ablesung (Engl. Pat. Nr. 3706 vom Jahre 1905, der Bastian Meter Co.).

Die Eichung des Zählers soll ganz und gar ohne Strom vorgenommen werden und nur in einer Kalibrierung der Skalenröhre nach der aus Normalmeßgefäßen eingefüllten theoretischen Wassermenge bestehen, ähnlich wie bei Titrierrohren für chemische Zwecke.

Diese Art der Eichung, welche Bastian sogar mit Anspruch 11 des Engl. Pat. Nr. 5034 vom Jahre 1898 in England unter Schutz gestellt hat, trägt den Un-

genauigkeiten des elektrochemischen Prozesses allerdings keine Rechnung. Die Fehlergrenze des Zählers wird in der Bastian-Preisliste auf 1% angegeben, indessen ist diese Angabe schon deswegen verdächtig, weil sie für den ganzen Skalenbereich gelten soll!

Der Hauptvorteil dieses Zählers, welcher ihn gegenüber anderen Konstruktionen hauptsächlich konkurrenzfähig macht, ist sein geringer Herstellungspreis.

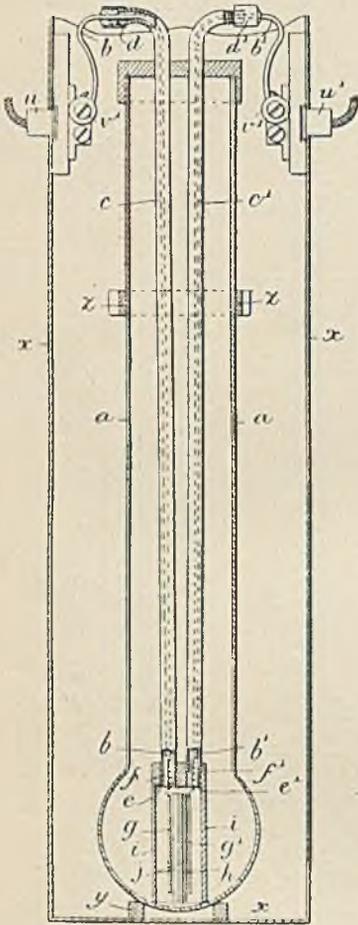


Fig. 92.

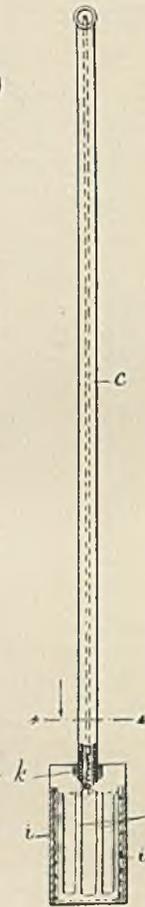


Fig. 93.

Folgende Größen werden geliefert:

Zweileiter-Zähler	1	Ampere
„	2 1/2	„
„	5 u. 10	„
„	20	„
Dreileiter-Zähler	10	„

(letzterer bestehend aus zwei in einem Gehäuse vereinigten Zweileiter-Zählern).

Der Zähler soll hauptsächlich für Exportzwecke gut verkauft werden.

Einige unbedeutende Verbesserungen dieses Zählers streben spanische Erfinder im Engl. Pat. Nr. 19488 vom Jahre 1902 an, welches indessen eine Besprechung nicht verlohnt.

Für den englischen Markt hat Bastian auch versucht, diesen Zähler als Selbstverkäufer (Prepayment Meter) auszubilden. (Engl. Pat. Nr. 16695 vom 28. Juli 1902.) Diese Konstruktion beruht darauf, daß durch Einwurf eines Geldstückes in den Apparat dem einen Arm einer Wage das Übergewicht erteilt wird, worauf er ausschwingt und den Stromkreis schließt. Ist dann infolge Stromdurchganges eine bestimmte Gasmenge elektrolytisch erzeugt, so schwingt durch deren Auftrieb die Wage wieder zurück, und der Strom wird selbsttätig ausgeschaltet. Fig. 95 läßt das Prinzip des Zählers erkennen.

Anstatt die Verminderung des Wasservolumens am Meniskus abzulesen, kann man auch einen Schwimmer*) zur Markierung des jeweiligen Niveaus benutzen, und einen Selbstverkäufer darauf basieren, daß dieser Schwimmer, wenn er eine bestimmte Stellung erreicht, einen Schalter auslöst. Dies hat Bastian im Engl. Pat. Nr. 13594 vom Jahre 1897 bezw. Am. Pat. Nr. 626134 vom 13. Dez.

*) Dieser Schwimmer zur Erleichterung der Ablesung ist übrigens noch im Engl. Pat. Nr. 17952 vom Jahre 1902 von B. North unter Schutz gestellt, zusammen mit der Verwendung eines alkalischen Elektrolyten und anderen längst bekannten Dingen.

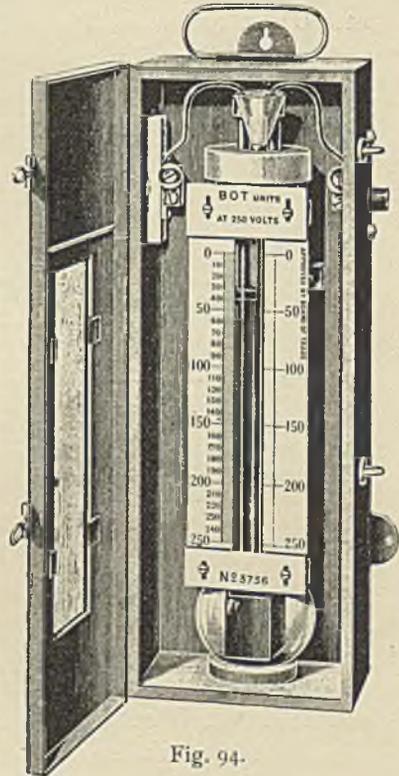


Fig. 94.

1897 beschrieben. Wie aus Fig. 96 u. 97 ersichtlich, wird durch Einwurf eines Geldstückes bei *Z* die Betätigung des Hauptschalters freigegeben, und dabei gleichzeitig das schwebende Kontaktstück *S* um eine bestimmte Strecke gesenkt. Infolge Stromdurchganges sinkt nunmehr das Flüssigkeitsniveau im Zähler, und dementsprechend der Schwimmer *T*₂, dessen Nase *T* schließlich nach einer dem Preise entsprechenden Zahl von Amperestunden an *S* anstößt. Dadurch wird ein Relaisstromkreis geschlossen, welcher durch Vermittlung der Magnete *O* den Strom am Hauptschalter unterbricht.

Auch diese Konstruktion ist nicht in die Praxis gedrungen; die Bastian Co. vertreibt vielmehr einen vollständig auf mechanischen Prinzipien beruhenden (nicht elektrolytischen) Selbstvorkäufer.

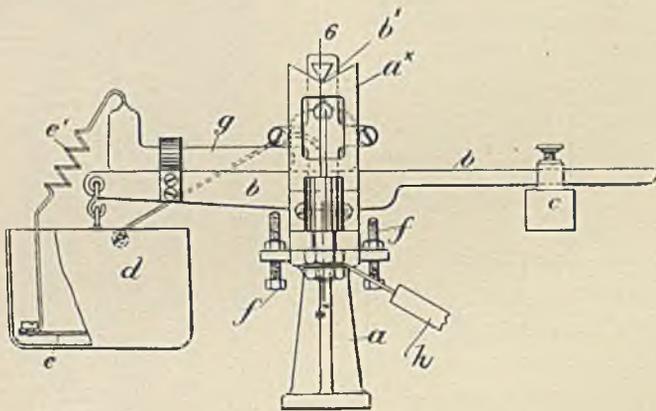


Fig. 95.

Zähler von
Olan (1).

Eine dritte Konstruktion derselben Gattung, die aber ebenso wenig praktische Bedeutung besitzt, ist die im Am. Pat. Nr. 470441 von 1891 von Olan beschriebene. Fig. 98 läßt den etwas komplizierten Aufbau erkennen.

In dem mit einer beliebigen Flüssigkeit bis zum Niveau der Linie *25* gefüllten Außengefäß *3* schwimmt das Gefäß *4*, einen Innenballon *5* fassend und am Boden eine Schicht von Elektrolytflüssigkeit enthaltend, die bis zur Niveauhöhe *23* reicht. Die beiden Elektroden + und — tauchen in die Flüssigkeit und bewirken unter Strom die Entwicklung von Gas, welches an den Wänden aufsteigt und ins Freie entweicht. In dem Maße, wie diese Zersetzung fortschreitet, fällt der Flüssigkeitsspiegel *23*, damit sinkt auch die an den Stangen *14* und *16* geführte schwimmende Wasserschale *15*, welche durch ein Glasröhrchen *13* mit Gefäß *5* kommunizierte. Sobald die Ausflußöffnung des Röhrchens *13* frei wird, läuft Wasser aus Gefäß *5* so lange nach, bis der alte Spiegel wieder erreicht ist. Das ganze

System 1 wird dadurch mit der Zeit leichter und steigt in 3 auf; diese Bewegung wird schließlich mittels einer Zahnstange 21 auf ein Zählwerk übertragen und dient zur Registrierung. Man begreift freilich nicht, wie die geringen Änderungen der Auftriebskräfte imstande sein sollen, auch nur die Reibung des Zählwerkes zu überwinden.

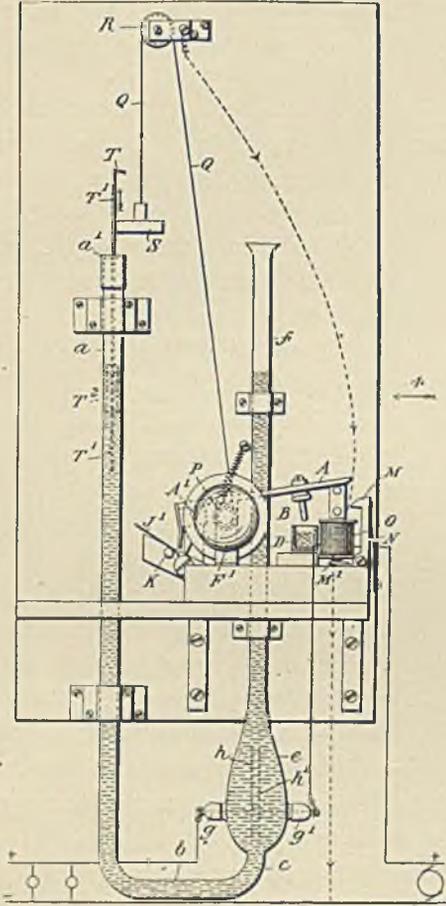


Fig. 96.

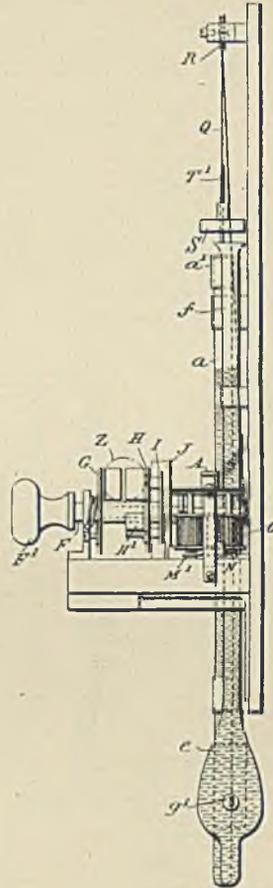


Fig. 97.

Während bei den vorstehend beschriebenen Zählern das Gas ins Freie abgelassen wurde und die Verminderung des Wasservolumens zur Registrierung diente*), beruhen alle weiteren Konstruk-

*) Hierher gehört noch ein Zähler der Woodstock Syndicate Ltd., London, nach D. R. P. Nr. 161366 vom 10. August 1904. Als Ersatz für den zersetzten Elektrolyten wird, entweder von Hand oder automatisch, neue Flüssigkeit zugeführt, um den Elektrolyten wieder auf das Anfangsniveau zu bringen; durch eine geeignete Registriervorrichtung wird die zugeführte Menge fortlaufend gezählt. Hierdurch ist die Kapazität von der Größe des Zersetzungsgefäßes unabhängig gemacht.

tionen darauf, daß das entwickelte Gas gesammelt und direkt oder indirekt zur „Zählung“ benützt wird.

Das Nächstliegende, die direkte Volumablesung des entwickelten Gases, kommt nach den Ausführungen der S. 130 für die Zählertechnik allerdings nicht in Frage; selbst ein so hoch entwickeltes Instrument, wie das Nabersche Voltameter (D. R. P. Nr. 76392 vom 11. Nov. 1893), das in Fig. 99 dargestellt ist, kann niemals als technischer Zähler beabsichtigt gewesen sein.

Zähler mit
Registrie-
rung des
Gas-
volumens.
Voltameter
von
Naber.

von
Depoele

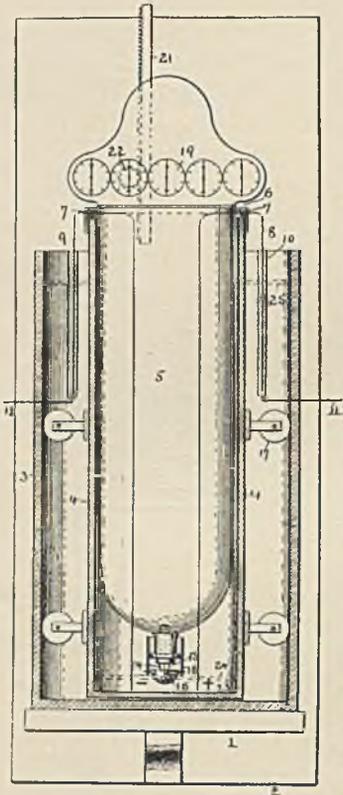


Fig. 98.

von
Sherlock
(1).

Eine andere, technisch schon brauchbarere, direkte Meßmethode beruht auf der Registrierung des Druckes, welchen das entwickelte Gas ausübt, und Umrechnung desselben auf das dazugehörige Volumen auf Grund des Mariotteschen Gesetzes.

Die älteste Konstruktion dieser Art rührt von Charles Depoele, Chicago, her (Am. Pat. Nr. 325225 von 1885). Fig. 100 u. 101 zeigen zwei Ausführungsformen derselben.

In Fig. 100 wird das Gas zwischen den Elektroden *p* und *n* erzeugt — (der Zähler ist vom Erfinder ohne Verständnis für seine Grundbedingung als Shunt-Zähler gedacht) —, steigt im Schenkel *W* auf, wo der Austritt durch Hahn *s* verschlossen ist, und komprimiert daher die im anderen Schenkel *A* befindliche Luft, deren Druck im aufgesetzten Manometer *M* gemessen werden kann. Fig. 101 ist ähnlich, besitzt aber ein Quecksilbermanometer *m*.

Auf demselben Prinzip beruht ein Zähler von Walter A. Sherlock, Am.

Pat. Nr. 714046 vom 18. Juni 1902, bei welchem das Gas in geschlossener Röhre aufsteigt und die Elektrolytflüssigkeit aus der Röhre in einen mit Steigrohr versehenen Hauptbehälter hinüberdrängt, woselbst manometrisch der Druck angezeigt wird. Die Patentschrift gibt keine Konstruktionsdetails an, sondern befaßt sich hauptsächlich mit einer ebenso komplizierten, wie überflüssigen Einrichtung zur Entleerung des Gasbehälters, was durch Explosion der Gase, anstatt einfach durch Öffnung eines Ventils, bewirkt wird. Die hierauf be-

züglichen Details und Abbildungen der Patentschrift haben kein Interesse. (Vergl. auch weiter unten die Kritik der mit Explosion arbeitenden Zähler.) Hierher gehört ferner das Voltameter von Minet, welches Engelhardt in Bd. I dieser Monographien (S. 83) nach *Traité d'Electrochimie* 1900, S. 357, beschrieben hat und dessen Zeichnung Fig. 102 ohne weiteres verständlich ist. *A* stellte einen verschließbaren Tubus zum Einfüllen des Elektrolyten dar. Schließlich ist noch ein Voltameter dieser Art nach Am. Pat. Nr. 466686 vom 3. Dez. 1890,

Voltameter
von
Minet

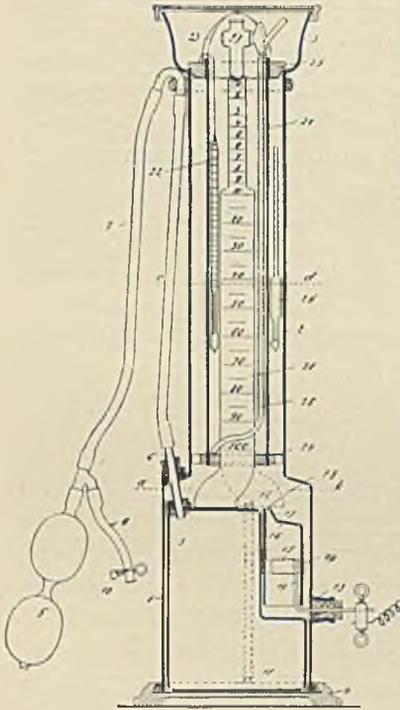


Fig. 99.



Fig. 100.

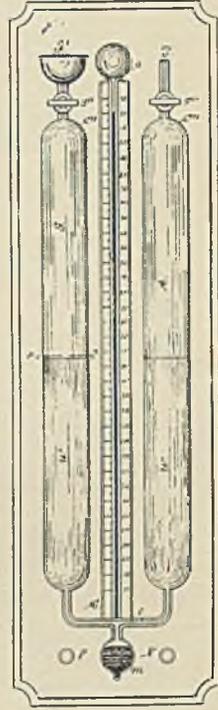


Fig. 101.

von Huguet, zu erwähnen, bei dem besonderer Wert auf stabile Ausführung gelegt ist, wie Fig. 103 erkennen läßt. Die Elektrolyse geht zwischen den Elektroden *f* und *k* vor sich, wovon erstere zur Einstellung des Abstandes beweglich eingerichtet ist — wiederum ein mißverständener Shunt-Zähler!

von
Huguet.

Die Theorie dieser Zähler, wie sie bei Engelhardt gegeben ist, soll auch hier Platz finden.

Theorie
dieser Type.

Die durch das Manometer angezeigte Druckzunahme ist

$$p = K_1 v \dots \dots \dots (I)$$

wobei *v* das Volumen des während der Messung entwickelten Gases, reduziert auf den normalen Druck *P* der Atmosphäre, vorstellt,

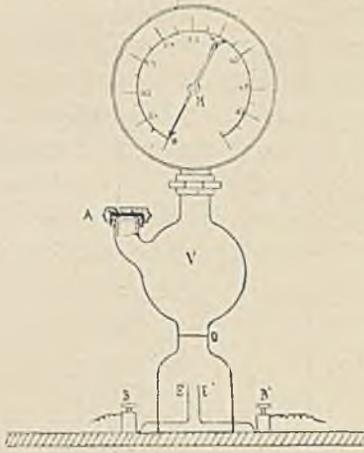


Fig. 102.

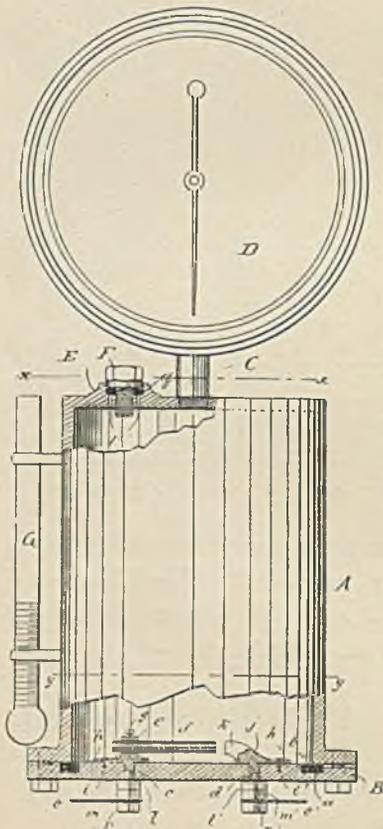


Fig. 103.

K_1 ein Koeffizient ist, welcher von dem Volumen V und dem Druck P abhängt. Es ist daher

$$K_1 = \frac{P}{V}$$

und

$$p = \frac{P \cdot v}{V},$$

unter der Voraussetzung, daß die Temperatur während der Messung konstant geblieben ist.

Da andererseits das Volumen v des entwickelten Gases proportional ist der angewandten Strommenge Q , so ist auch

$$v = K_2 \cdot Q$$

und

$$Q = \frac{1}{K_2} \cdot v;$$

setzen wir für v den Wert aus Gleichung (I), so ist

$$Q = \frac{1}{K_1 K_2} \cdot p$$

und setzt man $\frac{1}{K_1 K_2} = K$, so erhält man $Q = K \cdot p$, d. h. die Strommenge, die durch das Voltmeter geht, ist der durch das Manometer angezeigten Druckzunahme proportional.

Die Koeffizienten $K_1 K_2$, aus welchen der Wert K hervorgeht, können berechnet werden, wenn man den Anfangsdruck und die Temperatur, welche für die Dauer der Messung als konstant angenommen werden kann, kennt.

Gewöhnlich wird man den Koeffizienten K experimentell durch den Vergleich der Manometerangaben mit einem geeichten Galvanometer unter Berücksichtigung der Dauer der Elektrolyse bestimmen.

Das Voltmeter gibt natürlich nur genaue Angaben, wenn bei der Ablesung Druck und Temperatur die gleichen sind, die bei der Eichung herrschen, dagegen ist es unabhängig von den während der Zeiten des Stromdurchganges bestehenden Verhältnissen.

Hierin liegt immerhin schon eine starke Einschränkung des Anwendungsgebietes, da die wenigsten Zähler an Standorten installiert sind, deren Temperatur dauernd unverändert bleibt. Der schwerste Fehler dieses Zählers ist aber seine begrenzte Kapazität. Bei einem Volumen von 1500 ccm, welches ein handlicher Apparat nicht überschreiten sollte, und einem Überdruck von 2 Atmosphären, welcher

Begrenzte Kapazität.

aus Sicherheitsrücksichten schon ungefähr als obere Grenze gilt, kann das Instrument nach Engelhardt nur 4 bis 5 Amperestunden registrieren, also selbst bei 220 Volt nur ca. 1 Kilowattstunde, entsprechend ungefähr 20 Brennstunden einer 16kerzigen Glühlampe! Unter solchen Umständen ist allerdings dieses Meßprinzip für die Zählertechnik wertlos. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß durch eine Modifikation dieses Prinzips (das Gas wird durch ein Kapillarrohr oder Diaphragma ins Freie gelassen und der Druck des Gases beim Ausströmen manometrisch gemessen) ein für manche Zwecke ganz brauchbares Amperemeter konstruiert worden ist („Ampere-Manometer“ genannt). Der Gedanke rührt von A. Job aus Rennes (Frankreich) her (D. R. P. Nr. 120813 vom 13. Juni 1900 — daraus entnommen Fig. 104), sowie von G. Bredig (Z. f. Elektroch. VII, S. 259 bis 260, 1900; der Apparat wurde vorgeführt auf der Züricher Jahresversammlung 1900 der Deutsch. Elektrochem. Ges.); zwischen beiden entstand ein Prioritätsstreit. Die wissenschaftlichen Grundlagen des Apparates sind zu finden in Bull. soc. chim. (3) 25, S. 7 bis 9 (1901), sowie in Physikal. Zeitschr. 1, S. 560 bis 562 (1900).

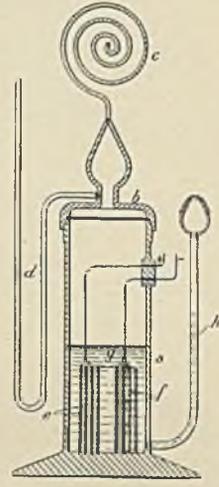


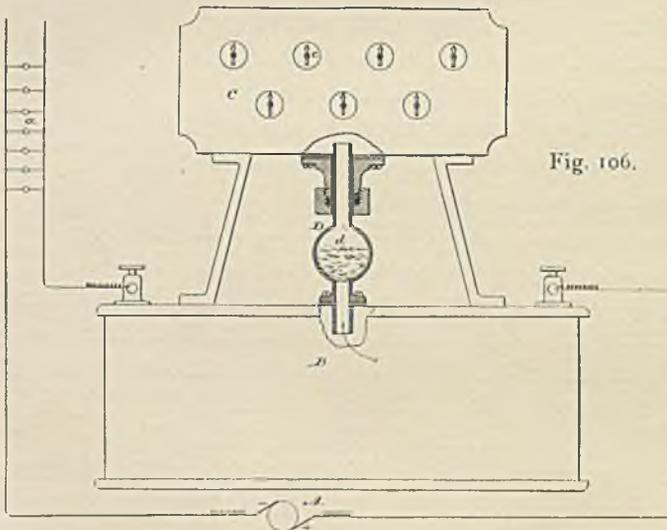
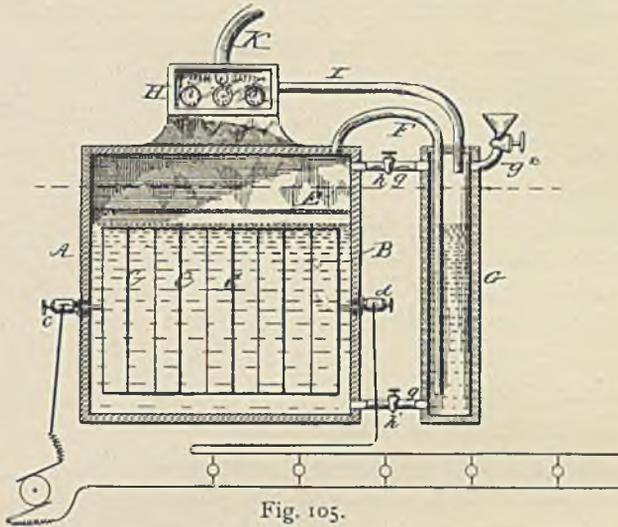
Fig. 104.

Der Apparat wurde vorgeführt auf der Züricher Jahresversammlung 1900 der Deutsch. Elektrochem. Ges.); zwischen beiden entstand ein Prioritätsstreit. Die wissenschaftlichen Grundlagen des Apparates sind zu finden in Bull. soc. chim. (3) 25, S. 7 bis 9 (1901), sowie in Physikal. Zeitschr. 1, S. 560 bis 562 (1900).

Die engbegrenzte Kapazität haftet nicht nur den letzterwähnten Zählern, sondern bis zu einem gewissen Grade auch allen bisher besprochenen Systemen an. Selbst dem in der Praxis eingebürgerten Bastian-Zähler ist durch das Fassungsvermögen seiner Wasserröhre eine Grenze gezogen. Im Gegensatz hierzu besitzen alle folgenden Zähler unbegrenzte Kapazität. Zwar bewirkt das entwickelte Gas die Registrierung, aber entweder durch einen kontinuierlichen oder durch einen periodischen Effekt, die ein mechanisches Zählwerk

Zähler mit unbegrenzter Kapazität.

betätigen können. Aus Gründen, die nachher im einzelnen dargelegt werden, hat freilich keine dieser Konstruktionen in die Praxis Eingang gefunden, aber es scheint gerade bei Wasserzersetzungszählern weiteres Arbeiten in dieser Richtung nicht ohne Aussicht auf Erfolg zu sein.



Registrierung durch kontinuierlichen Effekt (Gaszähler).
Zähler von Smith

Die zuerst genannten kontinuierlichen Zähler beruhen darauf, daß Gas in dem Maße, wie es erzeugt wird, durch einen Gaszähler geschickt und daselbst registriert wird.

Die erste derartige Konstruktion stammt von Walter Smith, Philadelphia, und ist im Am. Pat. Nr. 401226 vom 22. August 1888

beschrieben. In Fig. 105 ist *A* die Zersetzungszelle, *B* und *C* die Elektroden. Das Gas durchstreicht ein Netz *E*, wo es seine Feuchtigkeit zurückläßt, wird im Gefäß *G* gewaschen und tritt dann in

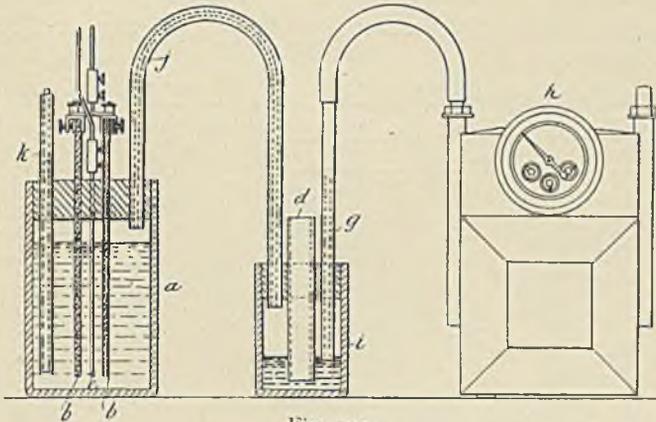


Fig. 107.

den Gaszähler *H* über, aus dem es ins Freie entweicht. In der amerikanischen Patentschrift 420 214 vom 24. Mai 1889 (siehe Fig. 106) hat derselbe Erfinder noch ein Filter von Asbestwolle o. dgl. vor die Gasuhr geschaltet, ein in der Chemie (Elementaranalyse) wohlbekanntes Hilfsmittel zur Trocknung von Gasen.

Prinzipiell hiermit identisch ist die Konstruktion von P. Elieson, London, D.R.P. Nr. 56092 vom 9. März 1890, s. Fig. 107, wo *a* die Zersetzungszelle, *i* eine Waschzelle und *h* die Gasuhr bedeutet. Die Zersetzungszelle kann an einen Vorratsbehälter angeschlossen und von diesem mit Wasser gespeist werden.

Einen Gaszähler von besonderer Konstruktion wendet W. Emmott nach Engl. Pat. Nr. 11997 vom Jahre 1889 an, gekennzeichnet dadurch, daß der Auftrieb, nicht der Druck des Gases die Bewegung der Zählerachse zustande bringt. In Fig. 108 ist *G* ein

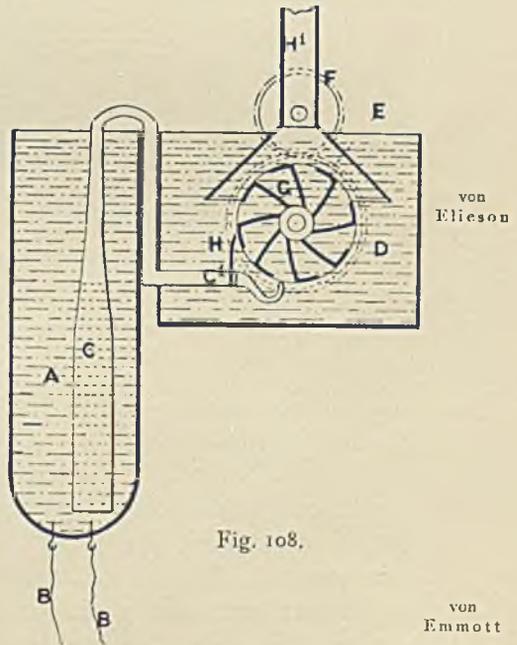


Fig. 108.

von
Elieson

von
Emmott

Schaufelrad mit luftdichten Kammern, das sich ganz unter Wasser befindet. Das in einem separaten Gefäß elektrolytisch erzeugte Gas tritt, sobald genug Überdruck vorhanden, durch die Röhre *C*¹ in eine Kammer des Turbinenrades über. Der Auftrieb des Gases versetzt das Rad alsdann in Umdrehung. Die Bewegung wird auf ein Zählwerk übertragen.

von
Olan (2). Ebenfalls zu dieser Kategorie gehört der Zähler des Schweden Olan, Am. Pat. Nr. 455 575 vom 29. Dez. 1890, welcher den Gaserzeuger

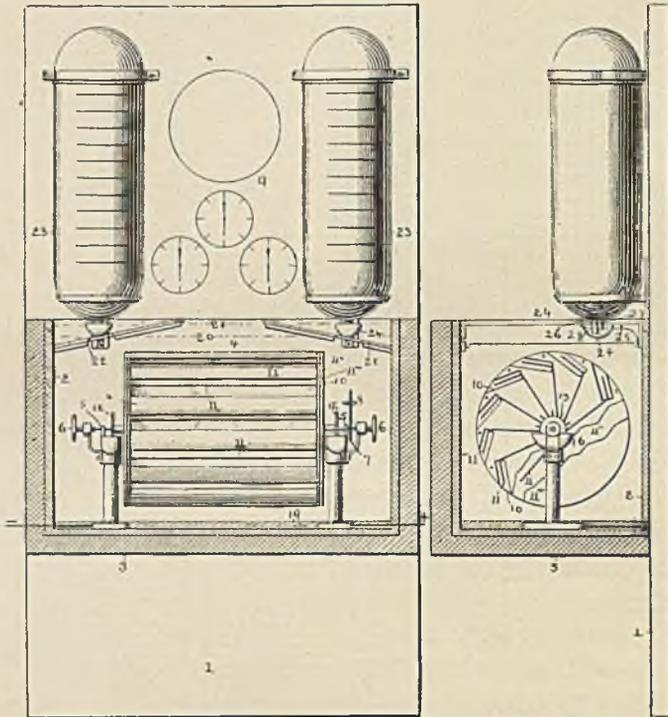


Fig. 109.

Fig. 110.

und die Gasuhr in einem Apparate vereinigt (s. Fig. 109 und 110). Ein Rad besteht aus Schaufeln *10*, von denen jede eine Elektrode *11* trägt; ein auf der Achse sitzender Kommutator *B* schaltet je zwei gegenüberliegende Elektroden ein, zwischen denen durch die umgebende Flüssigkeit ein Strom übergeht. Das in der nach unten gekehrten Schaufel sich sammelnde Gas treibt das Rad an, während aus der andern, nach oben gerichteten Schaufel das Gas frei entweicht. Durch die Drehung des Rades wird ein Zählwerk *9* unter Vermittlung der Übersetzungsräder *7*, *8* usw. betrieben. Die Reservoirs *23* sorgen automatisch für Ersatz verdunsteten Wassers. Der

Gedanke, den rotierenden Teil mit der Lagerung usw. in den (sauren oder alkalischen) Elektrolyten einzubauen, muß als höchst unglücklich bezeichnet werden; der Zähler steht aus diesem Grunde den drei vorgenannten wesentlich nach.

Unter den bei all diesen Konstruktionen vorausgesetzten Gaszählern darf man sich nun nicht etwa Apparate vorstellen, wie die in der Gastechnik zur Messung des Leuchtgasverbrauches benutzten „Gasuhren“. Bei letzteren entspricht nämlich eine Einheit des Zifferblattes („Einer“-Stelle) bereits einem Kubikmeter Gas. Um aber ein Kubikmeter Knallgas zu entwickeln, sind bei 220 Volt ca. 350 Kilowattstunden erforderlich, wohingegen die Zählerpraxis verlangt, daß bereits $\frac{1}{10}$ Kilowattstunde am Zähler abgelesen werden kann.

Der Gaszähler, welcher in Verbindung mit dem elektrolytischen Zähler gedacht ist, muß also für eine wesentlich höhere Empfindlichkeit konstruiert sein, und es können von den vorhandenen Ausführungen der „Gasuhr“ keinerlei Rückschlüsse gezogen werden. Die vorstehend angegebenen Konstruktionen elektrolytischer Zähler sind also noch unvollendet; sie setzen noch einen technisch brauchbaren Gaszähler voraus, welcher Quantitäten von 0,285 l Knallgas, entsprechend 0,1 Kilowattstunde, bequem abzulesen erlaubt. Ein solcher Gaszähler ist aber bisher noch problematisch.

An dem Mangel hierfür geeigneter Gaszähler hat es wohl auch gelegen, daß elektrolytische Zähler dieser Type, soviel bekannt, niemals in die Praxis gelangt sind. An diesem Punkt müßte zuerst jeder Versuch zur Weiterbildung der Type ansetzen.

Die zweite Art Zähler von unbeschränkter Kapazität sind diejenigen mit periodischer Registrierung, welche nach verschiedenen Methoden bewirkt werden kann. Eine derselben ist, durch das entwickelte Gas einen Kippmechanismus zu betätigen und die Zahl der Kippungen zu registrieren. D. R. P. Nr. 23737 vom 9. Nov. 1882, von Ferranti und Alfred Thompson, enthält solche Einrichtung, welche Fig. 111 wiedergibt. Der Mechanismus ist mit der Zersetzungszelle zu einem Gefäß vereinigt. Die Kammer *H*, in der Achse *I* gelagert, ist durch die Zwischenwand *H'* in zwei Abteilungen geteilt. Bei der ausgezogenen Stellung steigen die Zersetzungsgase in die linke Abteilung; sobald genug Gas angesammelt ist, kippt die Kammer um ihre Achse und gelangt in die gestrichelte Lage, in welcher das Gas aus ihr entweicht. Gleichzeitig kommt die Öffnung der anderen Abteilung über den Elektroden zu stehen, so daß sich dasselbe Spiel

Allgemeines
über
Gaszähler.

Registrierung durch
periodischen
Effekt.

Zähler mit
Kippmecha-
nismus

von
Ferranti
und
Thompson

nun in umgekehrter Richtung wiederholen kann. Der Ausschlag wird durch den Arm *J* begrenzt, der gleichzeitig den das Zählwerk betäti-

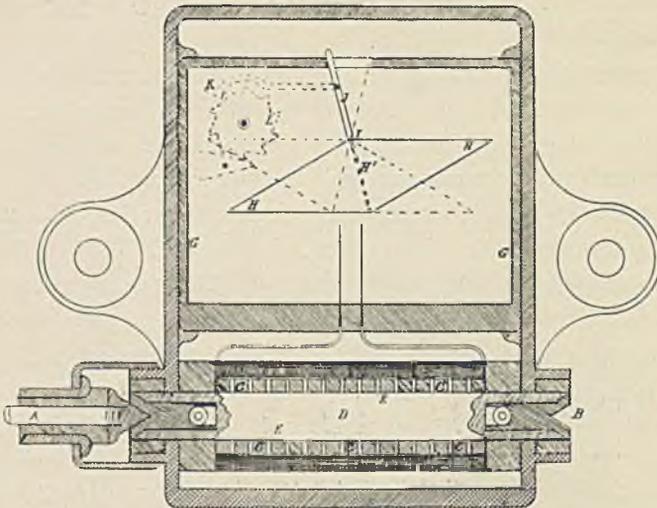


Fig. 111.

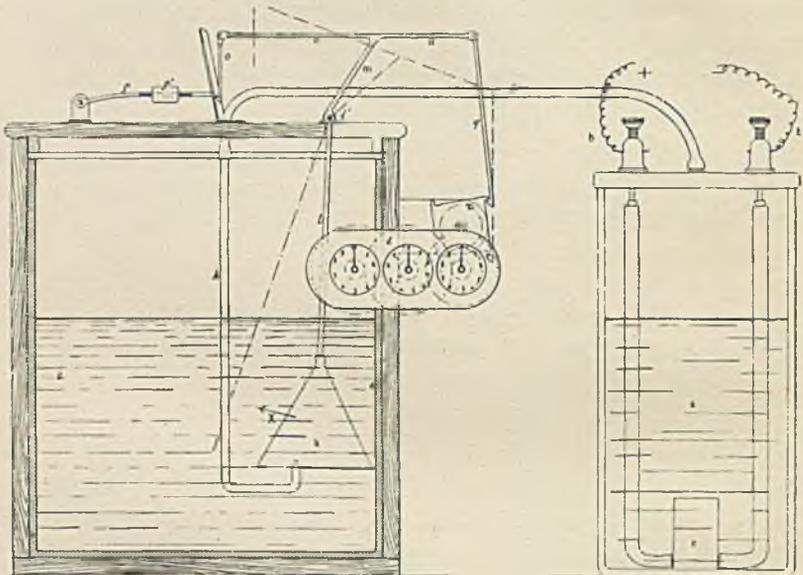


Fig. 112.

genden Sperrhalter *K* trägt. Der Zähler ist eigentlich nach der Intention der Erfinder zum Messen von Wechselströmen beabsichtigt, daher der Meßtransformator, welcher in der Figur unterhalb des Zählers gezeichnet ist.

Eine Ausführung desselben Grundgedankens, aber mit getrennter Anordnung von Zelle und Mechanik, stammt von Hochreutiner und Boucher (Lausanne), Engl. Pat. Nr. 1814 vom 10. April 1883. In Fig. 112 bedeutet *a* die Zersetzungszelle mit den Elektrodenblechen *c*. Das Gas tritt durch das Rohr *h* in den Wasserbehälter *i* über, und sammelt sich in der trichterförmigen Glocke *k*, welche von dem Hebel *l* in etwas geneigter Lage gehalten wird. Wenn die Glocke schließlich mit Gas gefüllt ist, kippt sie in die gestrichelte Stellung und entleert sich dabei, während gleichzeitig das Hebelwerk *l, m, n, o, q* ein Zählwerk *S* bewegt. Die entleerte Glocke fällt zurück und das Spiel beginnt von neuem. Anstatt eines mechanisch betätigten Zählwerkes kann auch ein durch elektromagnetisches Relais ausgelöstes treten, wie z. B. in Fig. 113, wo zwischen *uv* jedesmal beim Kippen der Relaisstromkreis geschlossen wird. Praktische Erfahrungen liegen weder über diesen noch den vorherbeschriebenen Zähler vor, es kann daher ein definitives Urteil schwer gefällt werden. Jedenfalls erscheint die Konstruktion kompensiös und die Wirkungsweise einfach und ermutigt zu weiteren Versuchen in dieser Richtung.

Den Überdruck des entwickelten Gases und zugleich den Auftrieb sucht in weniger einfacher Weise A. G. Waterhouse zu einer periodischen Bewegung auszunutzen. (Am. Pat. Nr. 464683 vom Jahre 1891 und Nr. 483189 vom Jahre 1892.) Wie aus den Figg. 114 bis 118, entnommen der ersteren Patentschrift, hervorgeht, wird der entwickelte Wasserstoff bezw. das Knallgas unter Flüssigkeit in einer Glocke *C* aufgefangen, welche anfangs am Boden des Behälters *A* ruht und mittels einer angesetzten Führungsstange *r* nach oben beweglich ist. In der Glocke ist ein U-Rohr *T* angebracht, dessen einer Schenkel im oberen Teil der Glocke endigt, während der andere außerhalb derselben herausgeführt ist. In dem Maße, wie Gas in die Glocke eintritt, sinkt der Flüssigkeitsspiegel auch in dem rechten (inneren) Schenkel des U-Rohres, welches ursprünglich ganz mit Flüssigkeit erfüllt war; ein solches Stadium ist in Fig. 115 dargestellt. Wenn das entwickelte

Periodische
Registrierung durch
Auftrieb,
Zähler von
Waterhouse.

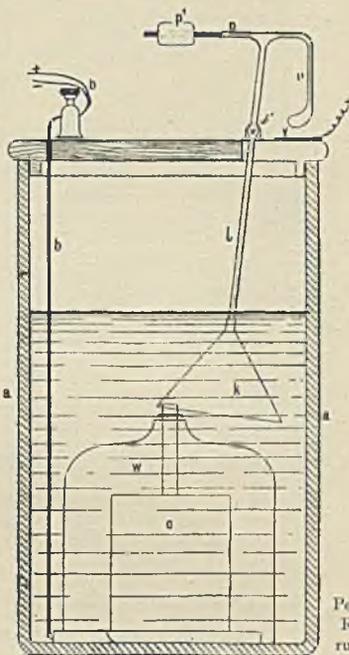
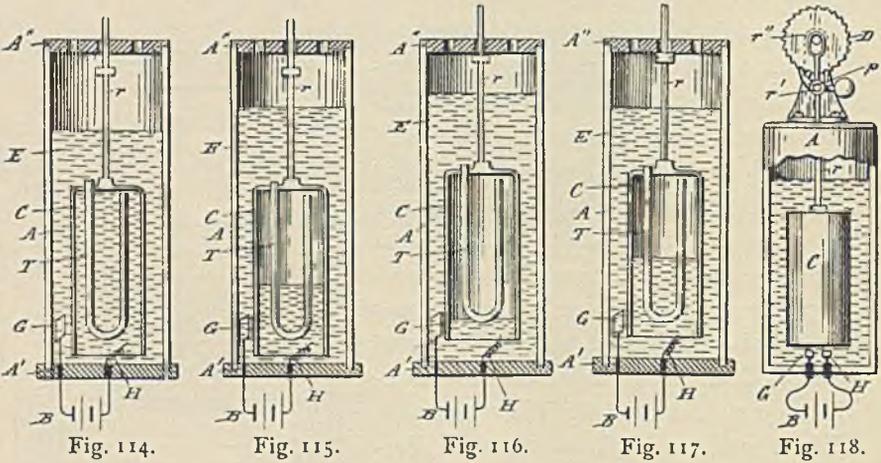


Fig. 113.

Gas die Flüssigkeit in der Glocke auf das Niveau der U-Krümmung herabgedrängt hat (Fig. 116), können die ersten Gasblasen durch den linken Schenkel austreten und nach oben entweichen. Durch Heberwirkung ziehen sie den gesamten Gasinhalt der Glocke nach sich, wobei letztere sich wieder mit Flüssigkeit füllt (siehe Fig. 117, welche dieses Stadium darstellt), so daß der Vorgang sich wiederholen kann. Gleichzeitig hiermit geht eine andere Wirkung vor sich; in dem Maße, wie die Glocke Gas aufnimmt, wird sie spezifisch leichter und steigt nach oben, bis ein an der Führungsstange angebrachter Anschlag den Deckel des Gefäßes erreicht. Wenn dann das Gas aus



der Glocke entweicht und Wasser eindringt, sinkt die Glocke wieder zur Anfangsstellung. Diese Auf- und Abbewegung ist es nun, welche mit Hilfe von Sperrad und Klinke in bekannter Weise zur Registrierung ausgenutzt werden kann, wie in Fig. 118 angedeutet und in den ohne weiteres verständlichen Figuren 119 und 120 deutlicher angezeigt ist. Eine Modifikation dieses Zählers ist in Fig. 121 dargestellt. Hier ist das Gefäß *C* am Boden befestigt, der Vorgang verläuft ganz wie vorher, nur daß die Auf- und Abwärtsbewegung von *C* fortfällt. Dafür entleert sich das Gefäß *C* nicht unmittelbar ins Freie, sondern in eine Glocke *F*, welche durch die Führungsstange *r* beweglich ist und im gasgefüllten Zustande die gestrichelte Stellung einnimmt. Es wird also hier die Bewegung der Glocke *F* zur Registrierung ausgenutzt. Die Kalibrierung der Röhre *T* gestattet auch Teilfüllungen noch mit guter Genauigkeit abzulesen, gibt also eine weitere Dezimalstelle an. Bei *O* hat die Glocke *F* eine feine Öffnung, durch welche das Gas mit starker Verzögerung sehr allmählich ent-

weicht, so daß die Glocke nach einiger Zeit wieder mit Flüssigkeit angefüllt ist und herabsinkt. Konstruktive Varianten sind Fig. 122 und 123, welche andere Anordnungen des Heberrohres zeigen. Eine weitere Abänderung ist im Am. Pat. Nr. 483189 vom 4. Januar 1892 angegeben. Wie aus der Fig. 124 ersichtlich, ist hier aus der beweglichen Glocke ein Schwimmer gemacht, welcher sich innerhalb

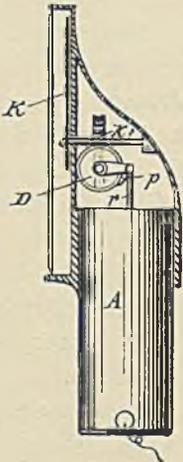


Fig. 119.

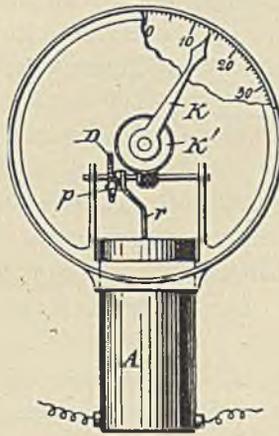


Fig. 120.

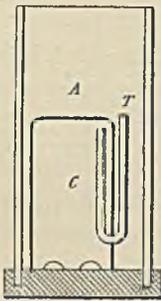


Fig. 122.

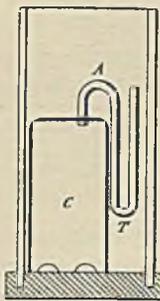


Fig. 123.

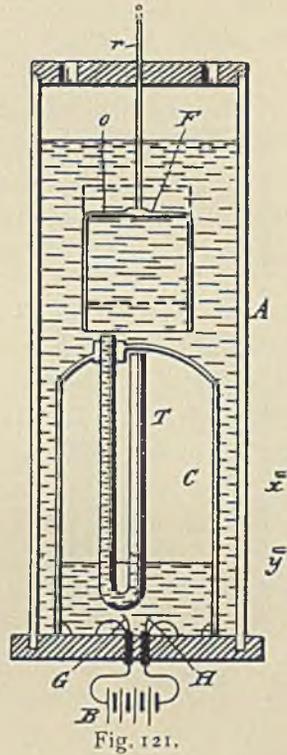


Fig. 121.

des festen Gefäßes *C* abwärts bzw. aufwärts bewegt in dem Maße, wie der Flüssigkeitsspiegel infolge der Gasentwicklung fällt und nach der Entleerung wieder steigt. Eine mit dem Schwimmer fest verbundene Stange *K*, welche die Bewegung mitmacht, betätigt den Hebel *L*, an dem die Sperrklinke *P* sitzt, und damit ein Zählwerk. Bei dieser Anordnung ist allerdings der Hub des beweglichen Teiles sehr begrenzt, was zu Ungenauigkeiten im Eingriff des Sperrkegels Veranlassung geben kann.

Bei Beurteilung all dieser Konstruktionen entsteht die Frage, ob überhaupt die wirksamen Kräfte zureichen, um Hemmungen und

Größenordnung der Auftriebskraft.

Reibungen zu überwinden, welche in der Führung oder im Zählwerk auftreten können. Die Kraft, mit welcher die ganz mit Gas gefüllte Glocke aufsteigt, d. i. der Auftrieb, kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$V \cdot s - (V \cdot \sigma + G),$$

worin

V das Volumen der Glocke,
 s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, welche die Glocke faßt bzw. verdrängt,
 σ das spezifische Gewicht des Gases,
 G das Gewicht der Glocke in Luft gewogen

bedeutet.

Der Ausdruck Vs ist dann der Auftrieb,
 „ „ $(V \cdot \sigma + G)$ das Eigengewicht der mit Gas gefüllten Glocke.

Die Formel kann auch geschrieben werden:

$$V(s - \sigma) - G.$$

$s - \sigma$ beträgt, wenn als Flüssigkeit 20%ige Schwefelsäure

vom spezifischen Gewicht . . 1,1430

und als Gas „Knallgas“

vom spezifischen Gewicht . . 0,00054

angenommen wird, 1,14246

d. i. rund 1,142

also der ganze Ausdruck:

$$(1,142 V - G) \text{ Gramm.}$$

Der Konstrukteur muß also bestrebt sein, das Gewicht der Glocke möglichst niedrig, ihr Volumen möglichst groß zu bemessen.

Soviel diese Formel erkennen läßt, sind die vorhandenen Kräfte ausreichend. Denn selbst wenn man auf die Registrierung im Rohr T verzichtet, und mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Ablesung vorschreibt, daß eine Füllung der Glocke höchstens 0,1 Kilowattstunde bedeuten darf, so setzt dies ein Volumen V von höchstens 285 ccm voraus. (626 ccm Knallgas entsprechen 1 Amperestunde, d. i. bei 220 Volt 0,220 Kilowattstunden, mithin entsprechen 285 ccm = 0,1 Kilowattstunde.) Man hat alsdann eine Kraft des Zählers von $1,142 \times 285$, d. i. mehr als 300 g zur Verfügung, vermindert um

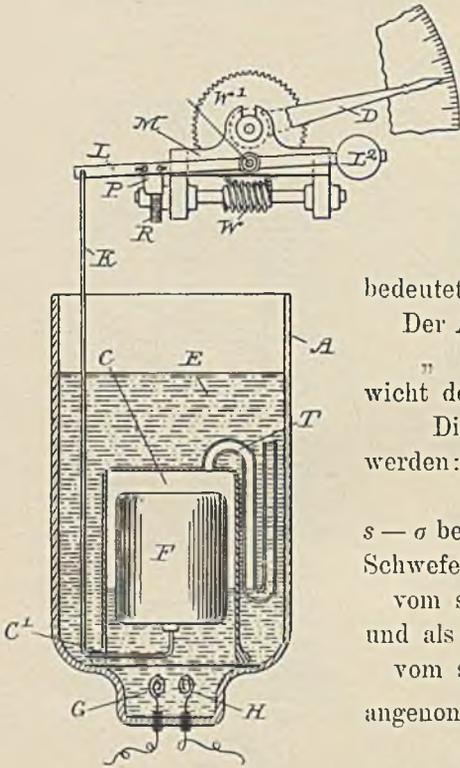


Fig. 124.

das Eigengewicht der zu bewegenden Teile. Unter Berücksichtigung desselben kann man aber sicherlich mit einer Kraft von 250 g rechnen, die vollkommen zum Betriebe eines modernen Zählwerkes ausreicht und auch mäßige Hemmungen überwinden kann.

Die Ausführung mit separater Glocke nach Fig. 121 erscheint am günstigsten, weil das Gewicht der Glocke niedriger gehalten werden kann, außerdem die Auftriebskraft mit einem Male zur Wirkung kommt, wobei natürlich jede Hemmung leichter überwunden und die Auslösung des Zählwerkes prompter bewirkt wird. Natürlich muß die allmähliche Wiederentleerung der Glocke immerhin so rasch vor sich gehen, daß die Glocke mit Sicherheit wieder in ihrer Anfangsstellung angelangt ist, bevor eine neue Gasentladung eintritt. Aber selbst bei Vollbelastung eines 20 Ampere-Zählers werden in 1 Sekunde nur ca. 3,5 ccm Knallgas abgeschieden; es vergeht mithin weit über 1 Minute, ehe die nächste Füllung erfolgt ist, es bleibt also vollauf Zeit.

Theoretisch scheint somit dieses Zählersystem einwandfrei zu sein; es ist indessen keine Ausführungsform in der Praxis bekannt geworden, so daß über das Verhalten unter Betriebsbedingungen keinerlei Erfahrungen vorliegen. Der mechanische Antrieb des Zählwerkes, wie hier überall vorgesehen, ist im allgemeinen jedem elektrischen Antrieb mit Kontakt und Relaisbetätigung vorzuziehen.

In die Klasse der vorerwähnten Konstruktionen gehört sodann noch eine Ausführung mit elektrischem Zählwerk nach dem schon früher erwähnten D. R. P. Nr. 56092 von C. P. Elieson, insofern nämlich auch hier die Stöße gezählt werden, welche durch periodisches Ausströmen des erzeugten Gases bedingt sind. Die Gasentwicklungszelle ist, wie Fig. 125 zeigt, identisch mit der auf S. 143 beschriebenen Ausführung aus derselben Patentschrift; nur tritt das Gas aus dem hier mit Quecksilber gefüllten Waschgefäß nicht in einen Gaszähler, sondern direkt durch das Abzugsrohr *g* ins Freie, und zwar periodisch immer dann, wenn der Überdruck des angesammelten Gases ausreicht, um das Quecksilber unter die Öffnung von *g* herunterzudrücken. Das Quecksilber steigt dabei in Röhre *d* auf und schließt den Kreis, welcher innerhalb des Rohres *d* von zwei Poldrähten *l* und *m* gebildet wird; nach dem Auspuffen des Gases fällt der Quecksilberspiegel im Rohre *d* und öffnet den Kreis sofort wieder. Der hierdurch bewirkte Stromimpuls schaltet ein Relais-Zählwerk weiter.

Periodische
Registrierung durch
Überdruck
von
Elieson.

Mangelhaft erscheint an dieser Konstruktion hauptsächlich die Art der Kontaktgebung durch das aufsteigende Quecksilber. Unter

den wechselnden Druckverhältnissen in der Entwicklungszelle wird der Quecksilberspiegel nicht, wie vorausgesetzt, andauernd steigen und nach dem Auspuff plötzlich zurückfallen, sondern dürfte ständig, und zwar ganz besonders in der Nähe der Höchststellung kurz vor dem Auspuff, auf- und abschwanken. Hierdurch kann zufälliger Kontakt gegeben und das Zählwerk weiter geschaltet werden, ohne daß eine Gasentladung eintritt.

Die Konstruktion ist also nicht genügend präzis.

Periodische
Registrie-
rung durch
Zündung
des Gas-
gemisches
(Explosions-
zähler)

Eine neue Klasse von Zählern mit periodischer Registrierung beruht darauf, daß jedesmal nach Entwicklung einer bestimmten Gasmenge eine elektrische Zündvorrichtung in Tätigkeit tritt, wodurch

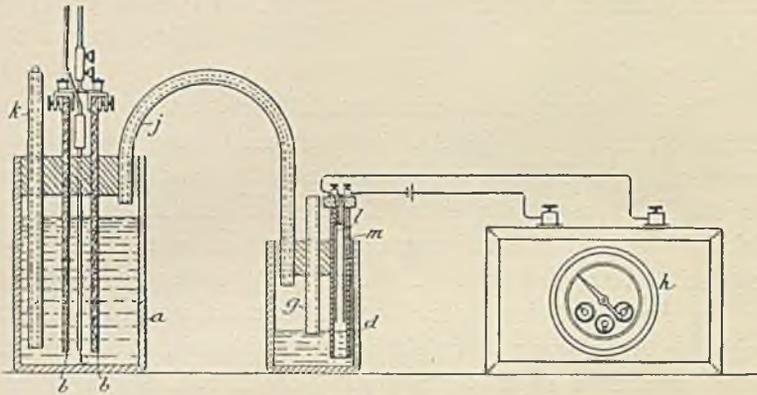
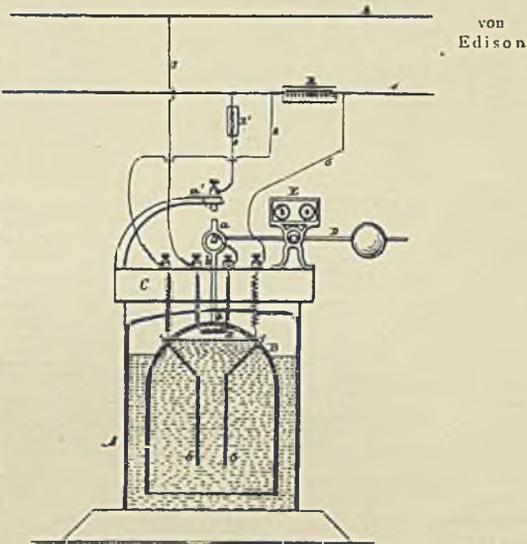


Fig. 125.

das Gas verbrannt und der Anfangszustand wiederhergestellt wird. Da weder Sauerstoff noch Wasserstoff jedes für sich brennbar sind, so kommen hierfür nur reine Knallgaszähler in Betracht. Knallgas verbrennt bekanntlich unter Explosionserscheinung, der Zündvorgang ist also nicht ganz harmlos; hierin ist wohl auch der Grund dafür zu suchen, daß diese Type niemals in die Praxis Eingang gefunden hat, trotzdem die selbsttätige Regenerierung des zersetzten Wassers aus dem Zersetzungsprodukt (die Komponenten des Knallgases vereinigen sich wieder zu Wasser) etwas sehr Verlockendes hat. Bekannt ist das Bonmot, welches W. J. Jenks, ein Mitarbeiter Edisons, über diese, eine Zeitlang auch von Edison studierten Zähler äußerte, daß man nämlich „wie bei Nitroglycerinmaschinen nach jeder Explosion einen neuen Apparat benötigt“. (Electrical World 1889, Bd. VIII, Heft 1.)

Dieses Urteil mag allerdings übertrieben sein, wenn man bedenkt, daß z. B. in der Gasanalyse zur Bestimmung von Wasserstoff oder Sauerstoff die explosive Verbrennung von Knallgas unbedenklich benutzt wird, ebenso wie sie einem beliebigen Vorlesungsexperiment mit dem „Hofmannschen Wasserzersetzungsapparat“ zugrunde liegt. Natürlich dürfte man nicht zu große Gasmengen zur Explosion bringen, doch ist für Innehaltung der Grenze schon durch die beschränkte Kapazität des Zählers gesorgt. Immerhin mag man mit Recht Bedenken tragen, einen derartigen Apparat dem Konsumenten in seine Wohnung zu geben, allein schon wegen des Geräusches, welches jede Explosion begleitet.

Die älteste Konstruktion rührt von Edison her und ging seinem Niederschlagszähler voran. Im D. R. P. Nr. 17921 vom Jahre 1881 ist der Apparat beschrieben, Fig. 126 läßt seine Konstruktion erkennen. In der Zelle *A* schwimmt die Glocke *B*, welche im Innern die Elektroden *5* und *6* enthält. Das an den Elektroden entwickelte Gas sammelt sich in der oberen Glocke, gleichzeitig wird die Glocke selbst leichter und steigt auf. Sobald sie so weit gestiegen ist, daß ein mit ihr durch die Stange *b* verbundener Kontakt *a* an den festen Kontakt *a'* an-



von
Edison

Fig. 126.

wird der Stromkreis $7/8$ geschlossen und die Platinspule zum Glühen gebracht, welche nunmehr die Gase in der oberen Glocke entzündet. Der Auf- und Niedergang der Glocke wird gleichzeitig durch den Registrierhebel *D* auf das Zählwerk *E* übertragen.

Zu ganz derselben Type gehören noch ein paar andere Zählerkonstruktionen. Die eine ist von Arthur Stanley Butler (Engl. Pat. Nr. 924 vom Jahre 1883) entworfen und in Fig. 127 dargestellt. *BB*¹ sind die Elektroden, welche sich in dem oben zugeschmolzenen, mit dem Elektrolyten gefüllten Teil *A* eines U-Rohres befinden; von *C* an ist das Rohr mit Quecksilber gefüllt. Wenn Gas entwickelt wird, sinkt infolge des Gasdruckes der Spiegel bei *A*, das Quecksilber steigt in *C* sowie schließlich in dem angesetzten Röhrchen *D*,

von
Butler

bis es dort einen Kontakt erreicht. Durch diesen wird das Relais *M* und weiter das Induktorium *J* erregt, welches im Rohr *A* zwischen *QQ*

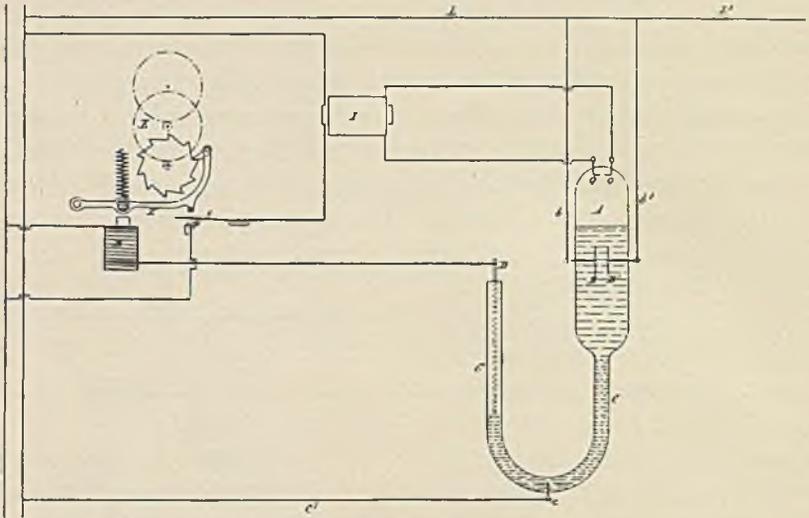


Fig. 127.

einen Funken überspringen läßt. Als dann erfolgt Explosion des entwickelten Knallgases und der Anfangszustand ist wieder hergestellt. Durch das Relais wird gleichzeitig jedesmal das Zählwerk *E* weitergeschaltet.

von
Sellon und
Jackson

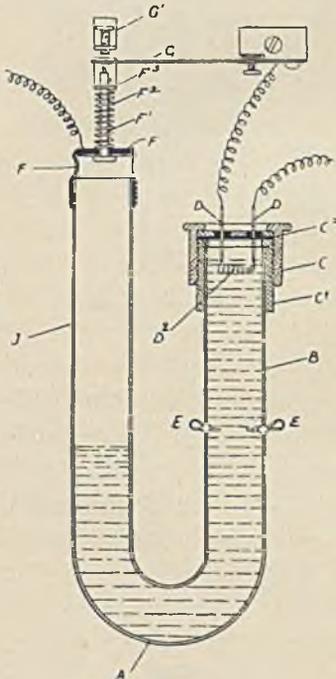


Fig. 128.

Die andere Konstruktion von Sellon und Jackson, Engl. Pat. Nr. 5082 vom Jahre 1888, ist, wie aus Fig. 128 ersichtlich, von der vorigen nur dadurch unterschieden, daß der Kontakt, der die Explosion einleitet, nicht durch aufsteigendes Quecksilber, sondern durch ein auf das Rohr *J* aufgesetztes Diaphragma *F* hervorgebracht wird, welches durch den Druck des im andern Zweig der Röhre entwickelten Gases nach oben bewegt wird. Die Anordnung zur Zündung ist ganz wie vorher.

von
Sherlock
(2).

Ebenfalls eines Diaphragmas bedient sich Walter A. Sherlock in seinem „Amperestundenzähler“ nach Am. Pat. Nr. 714046 vom

Jahre 1902. Diese Konstruktion unterscheidet sich von der vorigen überhaupt nur darin, daß die Kontaktgebung, welche die Explosion einleitet, von Hand bewirkt wird, so oft der Apparat wieder in den Anfangszustand gebracht werden soll, und nicht zugleich zum Antrieb eines Zählwerkes ausgenutzt wird; die Ablesung wird vielmehr in einer mit der Zersetzungszelle kommunizierenden, engen, kalibrierten Röhre vorgenommen, in welche der Elektrolyt durch das sich ansammelnde Gas hinübergedrückt wird.

Den Explosionszählern schließt sich eine Konstruktion von W. S. Johnson, Am. Pat. Nr. 286445 vom Jahre 1883, an, siehe

Zähler mit periodischer Ventil-entleerung von Johnson.

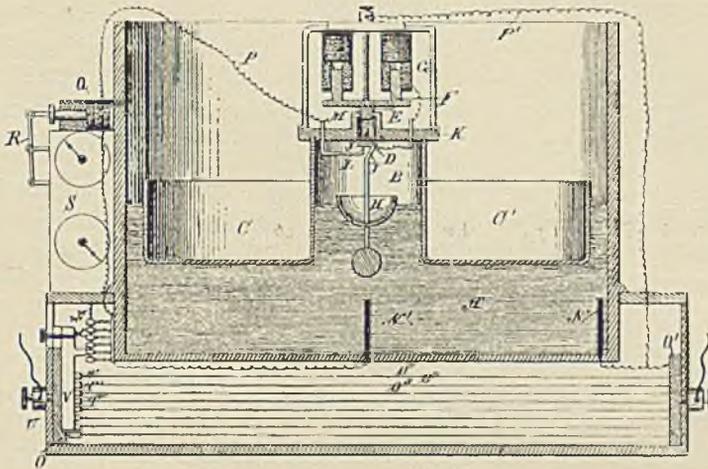


Fig. 129.

Fig. 129. Das von der Elektrode N^1 entwickelte Gas sammelt sich in dem Hohlzylinder B , welcher mit Hilfe der Gefäße C und C^1 auf der Flüssigkeit schwimmt; infolge Verdrängung der Flüssigkeit durch das Gas sinkt der Spiegel und zieht die schwimmende Schale H mit sich, bis der mit ihr fest verbundene Stab I mit der Zunge J am Kontakt L anstößt. Dieser Stromschluß betätigt elektromagnetisch ein Ventil E , welches angehoben wird und das angesammelte Gas aus B entweichen läßt; gleichzeitig wird ein Zählwerk S weitergeschaltet. Statt einer Explosion tritt also hier als Mittel zur Gasentleerung das elektromagnetische Auslaßventil in Tätigkeit, ein etwas fragwürdiger Fortschritt.

Schließlich sei noch kurz auf einen neuen, erst während der Drucklegung dieses Buches auf dem Markt erscheinenden Zähler von Bastian hingewiesen, den sog. „katalytischen Zähler“, der durch D. R. P. Nr. 180230 vom 23. März 1906, von Bastian und

Katalytischer Zähler von Bastian.

Calvert, geschützt ist. Die entwickelten Gase werden hierbei in einer besonderen Kammer sogleich wieder zu Wasser vereinigt mit Hilfe eines Katalysators, wie Platin- und Palladiumschwarz, also ohne Entzündung oder Explosionserscheinung durch sog. Kontaktwirkung. (Über den Katalysator s. Engl. Pat. Nr. 6448 vom Jahre 1905.) Das regenerierte Wasser kann der Zersetzungszelle automatisch wieder zugeführt werden, und auf diesem Wege durch eine ingeniose Anordnung kontinuierlich eine Zählvorrichtung betätigen.*) Bei der vorläufig in den Handel gebrachten Type A erfolgt die Ablesung in einer Sammelzelle allerdings nur nach dem Volumen des regenerierten Wassers; dieser Zähler gehört also zur Klasse der Typen mit beschränkter Kapazität. Vor dem ursprünglichen Bastian-Zähler, mit Ablesung des Wasserstandes im Zersetzungsgefäß, hat diese Type allerdings den Vorteil, daß der abzulesende Meniskus nicht durch Gasblasen aufgerührt wird (vergl. S. 69, Z. 4 ff. v. o.). Messungen, die an diesem Zähler Modell A von neutraler Stelle vorgenommen wurden, ergaben die Genauigkeit desselben innerhalb der Verkehrsfehlergrenze, doch wird die Unsicherheit der Ablesung bemängelt. Der Spannungsabfall des Zählers beträgt etwa 3 Volt.

Knallgas-
Voltmeter
als Maximal-
zähler.

Damit dürften die vorhandenen Typen von Knallgas- oder Wasserstoffzählern erschöpft sein. Im Anschluß hieran sei noch ein Patent erwähnt, welches zeigt, daß viele dieser Zähler auf einfache Weise aus Amperestundenzählern in Maximalzähler (Maximum demand indicator) umzuwandeln sind, welche bekanntlich für den sogenannten Maximaltarif neben Amperestundenzählern benötigt werden. Es ist dies das Engl. Pat. Nr. 23753 vom Jahre 1899 von E. C. Rimington. Doch hat Wright in seinem Maximalindikator einen soviel einfacheren Apparat für den gleichen Zweck eingeführt, welcher nicht erst die elektrolytische Zelle benötigt, daß seitdem auf Rimingtons Vorschläge nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

*) Vgl. die ähnliche Registrierung beim Zähler der Woodstock Syndicate Ltd., S. 137, Fußnote.



Instruktion

über die Aufstellung und Behandlung der Elektrizitätsmesser (System Edison), sowie über die zur Berechnung des Stromverbrauchs anzustellenden Berechnungen.

§ 1.

Allgemeines.

Das Messen der Elektrizität in dem Apparat von Edison beruht auf der elektrolytischen Wirkung des Stromes. Der Hauptbestandteil des Apparates ist eine Zelle, welche mit der Lösung eines Metallsalzes gefüllt ist. In diese Lösung tauchen die Elektroden ein, welche aus dem dem Metallsalz entsprechenden Metalle bestehen. Der die Zelle passierende Strom scheidet proportional seiner Intensität aus der Lösung Metall auf der einen Platte ab und löst genau ebensoviel von der andern Platte auf; infolgedessen bleibt die Konzentration der Lösung immer dieselbe.

Um nach diesem Prinzip größere Ströme messen zu können, wie sie in der elektrischen Beleuchtung auftreten, ist in dem Elektrizitätsmesser von Edison eine Vorrichtung angebracht, welche von dem Strom einen bestimmten Bruchteil, und zwar in der Regel ca. $\frac{1}{1000}$ abzweigt, der allein den Zersetzungsapparat passiert und durch seine chemische Wirkung gemessen wird. Diese Vorrichtung zur Teilung des Stromes beruht auf einer Folgerung des Ohmschen Gesetzes, nach welchem in einer Stromschleife die Stromintensitäten den Widerständen der Zweige umgekehrt proportional sind. Um $\frac{1}{1000}$ des Stromes zu erhalten, muß demnach der Zweigwiderstand, in dem der Zersetzungsapparat sich befindet, 999mal so groß sein als derjenige, welchen der größere Teil des Stromes ungemessen passiert.

§ 2.

Der Zersetzungsapparat.

Als Zersetzungsflüssigkeit dient eine etwa 23,5prozentige Lösung von schwefelsaurem Zink in destilliertem Wasser, d. h. ca. 720 g Zinksulfat auf 1 l Wasser (spez. Gewicht bei $18^{\circ} = 1,286$). Diese Salzlösung wird in zylindrische Glasflaschen, die oben zum Aufschrauben von Verschlussdeckeln Schraubengewinde besitzen, eingefüllt. Als Elektroden dienen Platten von chemisch reinem Zink, in deren obere Endflächen Messing- oder Kupferstäbe bezw. Drähte eingelassen sind. Die Größe der Platten variiert bei den verschiedenen Größenklassen der Meßapparate. In jeden Meßapparat können zwei Meßflaschen eingesetzt werden. Der Verschluss der Flaschen geschieht durch eine Glasplatte mit Gummiring und zwei Durchbohrungen, welche durch eine Verschlusskapsel auf die Flaschen aufgeschraubt wird; die zwei

Durchbohrungen der Glasplatte, durch welche die Messingdrähte der Zinkplatten gehen, werden durch Kork- oder Kautschukstopfen geschlossen.

§ 3.

Die Vorrichtung zur Stromteilung.

Der weitaus größte Teil des zu den Lampen fließenden Stromes passiert zwei wellenförmige Blechstreifen von Neusilber W_1 und W_2 . Vom Anfang und Ende jeder der Wellen W_1 und W_2 , die gleiche Größe und Widerstand haben, gehen angelötete Drähte a und b ab, von denen je der eine zu einer Drahtrolle, von demselben Neusilber, aus dem das gewellte Neusilberblech besteht, geht; das Ende des Rollendrahtes, sowie die Enden der anderen von der Welle abgehenden Drähte führen zu je zwei Schrauben S , an welche

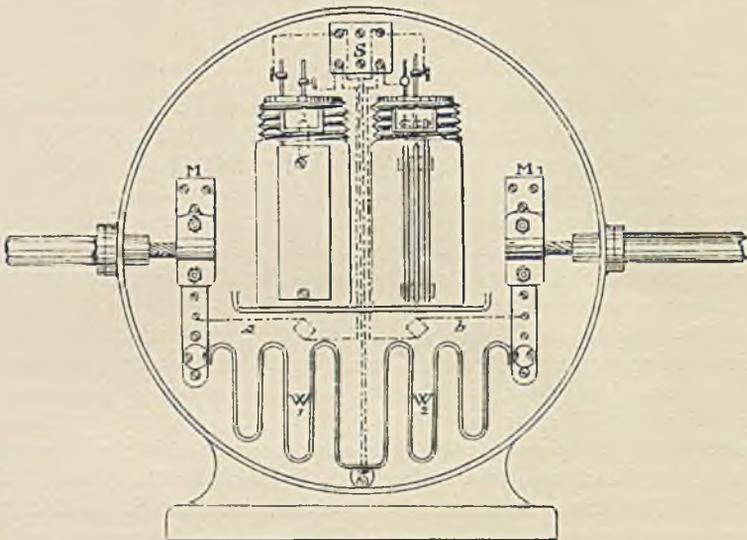


Fig. 130.

die zu den Zersetzungsflaschen führenden Drähte angeschlossen sind. Der eine Zweig des Stromlaufes wird also gebildet aus der Neusilberwelle, der andere aus der Drahtrolle und der Zersetzungsflüssigkeit; der Widerstand des letzteren Zweiges ist bei der Messung von Lampen, welche 0,75 Amp. brauchen, bis zum 200 Lampenmesser 912 mal größer, als der der Neusilberwelle und wird also nur von dem 913. Teil des ganzen Stromes durchflossen.

§ 4.

Größe der Meßapparate.

Die Edison-Meßapparate werden in fünf verschiedenen Größen angefertigt und als 25, 50, 100, 200 und 400 Lampenmesser bezeichnet. Jeder Meßapparat trägt die bezeichnete Lampenzahl bei vierstündiger täglicher Brennzeit und bei 14tägiger Messung; ist die tägliche Brenndauer eine größere als vier Stunden, so muß dementsprechend eine höhere Größenklasse gewählt werden. Die Messung einer noch größeren Anzahl von

Lampenbrennstunden, als sie dem 400 Lampenmesser entspricht, kann durch eine Parallelschaltung von mehreren Elektrizitätsmessern und Addition der Ergebnisse der einzelnen Apparate bewirkt werden.

§ 5.

Behandlung der Meßapparate vor dem Gebrauch.

Das schwefelsaure Zink ist vor dem Gebrauch auf chemische Reinheit zu prüfen, da das in größeren Mengen bezogene Salz, auch wenn es chemisch rein verkauft wird, doch öfters unzulässige Verunreinigungen enthält. Nicht chemisch reines Salz ist nicht zur Anwendung zu bringen, sondern dem Lieferanten zurückzustellen. Die Verunreinigungen, die sich zuweilen in dem Zinksulfat vorfinden, sind in erster Linie Eisen, dann auch Kupfer, Kadmium, Arsen, Chlor usw.

Prüfung des Zinksulfats.

Zur Auffindung des Eisens löst man etwa 1 g schwefelsaures Zink in 15 ccm Wasser und setzt hierzu Chlorammonium und Ammoniak. Entsteht hierdurch oder nach erfolgter Erwärmung ein rotbrauner Niederschlag, so deutet dies auf die Gegenwart von Eisen. Eine andere Prüfung auf Eisen besteht darin, daß man die Zinklösung mit einigen Tropfen chemisch reiner Salzsäure versetzt und dann eine Lösung von Ferrocyankalium zufügt; der entstehende Niederschlag muß eine rein weiße Farbe haben, eine blaue oder auch nur bläuliche Färbung deutet auf Eisen. Eine dritte Probe, die auch zugleich andere Metallverunreinigungen, wie Arsen und Kadmium erkennen läßt, beruht auf Zusatz von Schwefelammonium zu der Zinksulfatlösung. Irgend eine andere als rein weiße Farbe des Niederschlags beweist die Gegenwart von fremden Metallen. Auf Chlor prüft man, indem man einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zur Zinklösung fügt und dann salpetersaures Silber zusetzt. Ein weißer Niederschlag beweist die Gegenwart von Chlor.

Die Zinkplatten müssen vor dem Gebrauch eine gewisse Vorbereitung erfahren. Die Oberfläche ist mit Sandpapier gründlich zu reinigen, namentlich auch die obere Fläche, in die der Messingdraht eingesetzt ist, ebenso ist auch das dem Zink anliegende Drahtende auf etwa 2 cm Länge blank zu reiben. Die Fläche, in die der Messingdraht eingesetzt ist, sowie der blanke Teil des Drahtes sind mit Gummischellackleim wiederholt zu bestreichen. Letzterer wird erhalten durch Auflösen von Gummi nat. und Schellack in Chloroform und Äther. Nach 1—2 tägigem Liegen an der Luft ist der Überzug vollkommen trocken und die Platte kann dann amalgamiert werden. Man bedient sich hierzu eines hohen zylindrischen Glases, in das man die Platten bequem und vollständig eintauchen kann. Das Glas wird entsprechend der Höhe der Zinkplatte mit Quecksilber gefüllt, dann noch etwa 1—2 cm hoch Wasser und etwas Schwefelsäure zugegeben und zur Mischung umgerührt. Man taucht nun die Zinkplatte langsam bis an die mit Leim überzogene Fläche in das Quecksilber ein und läßt sie 10—20 Sek. darin verweilen, wonach sie vollständig amalgamiert ist; sollten sich matte Stellen zeigen, so reibt man dieselben mit einem Bürstchen oder rauhen Tuch und taucht nochmals ein. Durch Waschen mit Wasser wird die anhaftende Schwefelsäure entfernt, worauf die Platten mit einem rauhen Tuch trocken gerieben

werden. Bei neuen Platten ist es nicht nötig, das anhaftende Quecksilber gleich vollständig zu entfernen, da sich dasselbe nach eintägigem Stehen der Platte an einem mäßig warmen Ort vollständig mit dem Zink verbindet. Neuen Platten wird nach Ablauf von 1—2 Tagen noch mehr Quecksilber durch Wiederholung obiger Operation zugeführt, dann aber nach dem Waschen alles anhaftende Quecksilber durch Reiben entfernt. Nach weiterem 24 stündigem Stehen sind die Platten für den Gebrauch fertig. Schon gebrauchte Platten werden nur einmal amalgamiert, gewaschen, vom überschüssigen Quecksilber gereinigt und 3 Tage liegen gelassen.

Das Wägen der Platten geschieht erst kurz vor dem Zeitpunkt, an welchem die Flaschen in den Meßapparat eingesetzt werden. Vor dem Wägen sind die Platten nochmals daraufhin zu prüfen, daß kein flüssiges Quecksilber mehr irgendwo an der Oberfläche anhaftet. Die Platten dürfen nur an dem Messingdraht angefaßt werden. Die Wägung muß auf 1 mg genau sein. Zur Messung des Stromes wird nur die Gewichtsveränderung der einen Platte bestimmt und zwar ermittelt man stets die Gewichtsabnahme der positiven Elektrode. Wo bei dem Elektrizitätsmesser drei Platten angewendet werden, dient die mittlere derselben als positive Platte, während die beiden äußeren negativen Platten parallel geschaltet sind. Die Platten müssen beim Wägen natürlich vollkommen trocken sein und müssen Zimmertemperatur besitzen. Die frischen Platten, welche in einen Meßapparat eingesetzt werden sollen, werden nach dem Wägen durch Trennstücke, Bolzen und Schrauben aus Hartgummi verbunden. Die gewogene Platte ist bezeichnet und wird in dem Meßapparat mit der positiven Polklemme der Leitung verbunden. Die Flüssigkeit in den Meßflaschen muß noch 1 cm über die obere Fläche der Zinkplatten hinausgehen. Auf der Verschlusskapsel und an der positiven Platte ist eine Bezeichnung anzubringen, welche den Namen des Konsumenten trägt, damit Verwechslungen vorgebeugt wird. Die fertiggestellten Meßflaschen werden durch einen hierzu angelernten Mann in den Meßapparat bei den Konsumenten eingesetzt, nachdem die etwa darin befindlichen Flaschen, welche zur Messung des bis dahin verbrauchten Stromes gedient haben, herausgenommen sind. Der Betreffende hat bei dem Einsetzen darauf zu achten, daß die gewogene und bezeichnete Platte mit der positiven und die andere mit der negativen Polklemme verbunden werden und daß der den Meßapparat umgebende Kasten gut geschlossen wird. Die herausgenommenen Flaschen werden an den mit der Wägung beauftragten Beamten abgeliefert, welcher aus den Gewichtsänderungen der Platten den Konsum vom Tag des Einsetzens bis zu dem der Herausnahme bestimmt. Das Umwechseln der Flaschen geschieht unter Kontrolle des mit den Bestimmungen betrauten Ingenieurs. Derselbe ist für vorschriftsmäßige Ausführung des Umwechselns verantwortlich. Vor der Wiedewägung der dem Meßapparat entnommenen Platten werden dieselben durch Eintauchen und leichtes Bewegen in Wasser von der anhaftenden Zinklösung gereinigt und dann an einem warmen Ort oder in einem Trockenapparat, der aber nicht zu sehr geheizt werden darf, getrocknet und dann, nachdem sie Zimmertemperatur haben, wie früher, gewogen. In der Regel wird nur eine Flasche in jeden Apparat eingesetzt. Von Zeit zu Zeit jedoch wird durch eine Kontrollbestimmung mittels einer zweiten Flasche festgestellt, daß keine Änderung in irgend welchen Teilen des Messers stattgefunden hat.

§ 6.

Berechnung des Stromverbrauchs.

Zur Umrechnung der direkten Ergebnisse der Meßapparate in Lampenbrennstunden genügt die Angabe, daß der Strom, welchen eine Lampe erfordert, um eine Stunde lang mit einer Helligkeit von 16 N.-K. zu brennen, beim Durchgang durch einen Meßapparat eine Gewichtsabnahme der positiven Zinkplatten von 1 mg bei den 25, 50, 100 und 200 Lampenmessern hervorruft, während die gleiche Gewichtsabnahme zwei Brennstunden bei dem 400 Lampenmesser bedeutet. Es ergibt also bei den 25, 50, 100 und 200 Lampenmessern der Gewichtsverlust der Platten in mg die Anzahl der 16kerzigen Lampenstunden. Bei den 400 Lampenmessern ergibt die in mg ermittelte Gewichtsabnahme die Hälfte der 16kerzigen Lampenstunden; bei parallel geschalteten Lampenmessern für größere Beleuchtungsanlagen sind die Ergebnisse der einzelnen Lampenmesser zu summieren. Über die gewonnenen Ergebnisse hat der mit deren Ermittlung beauftragte Ingenieur genau Buch zu führen. Außerdem hat derselbe täglich der Kasse von den gewonnenen Resultaten schriftliche Mitteilung zu machen. Die Kasse besorgt demnächst zu den bestimmten Terminen die Einziehung der fälligen Beträge. Es ist nicht erforderlich, daß der Abschluß für jeden Konsumenten gerade am letzten Tage des Quartals abschließt, weil die fehlenden Tage des einen Quartals sich den Tagen des folgenden Quartals hinzurechnen.

Zusatz zum § 6

der Instruktion über die Elektrizitätsmesser.

Für die Edisonmesser sind von der Deutschen Edison-Gesellschaft die nachfolgenden Zahlen für die Widerstände usw. als im allgemeinen maßgebend mitgeteilt worden:

Lampenzahl	Widerstand des gewellten Blechtes Ohm	Widerstand des Voltameters Ohm	Widerstand des Neusilberdrahtes Ohm
25	0,0110	0,60	9,41
50	0,0055	0,30	4,70
100	0,00275	0,15	2,35
200	0,001375	0,075	1,175
400	0,0006875	0,075	1,175

Es werden jedoch bei der Justierung der Apparate nicht die Widerstände selbst gemessen, sondern das Verhältnis der Widerstände im Hauptzweig und im Nebenschluß wird so festgestellt, daß 1 mg Abnahme der positiven Platte eine Brennstunde (resp. beim 400 Lampenmesser) zu 0,75 Ampere bedeutet.

Städtische Elektrizitätswerke.

Namenverzeichnis.

- | | | |
|--|---|--|
| <p>Abegg 127 Anm.
 Alfred 30
 Allgemeine Elektrizitäts-
 Gesellschaft 6. 12. 16.
 94
 Anders 109
 Aron 6, 78
 Arons 30. 92</p> <p>Bastian 132. 134. 135. 155
 Bastian Meter Co. Ltd.
 133. 134. 136
 Beach 40
 Becker 116
 Behn 33. 49
 Bolton 33. 53. 54. 55. 58.
 62. 63. 64
 Borchers 45
 Boucher 147
 Bouty 116
 Bredig 141
 Brüggemann 68
 Buff 51
 Busch 26. 27. 128
 Butler 153</p> <p>Calvert 156
 Chassy 33
 Chauvin 99
 Cluiterbuck 119
 Collins 34. 49
 Crossley 49
 Crova 70</p> <p>Dannce1 43. 44. 53. 54.
 55. 64. 103
 Depoele 138
 Desruelles 99</p> | <p>Deutsche Edison-Gesell-
 schaft 77
 Dick 6. 61. 62
 van Dijk 49
 Dubois-Reymond 46</p> <p>Edison 1. 20. 24. 28. 42.
 44. 47. 75. 76. 77. 78.
 79. 87. 89. 90. 91. 92.
 94. 95. 97. 99. 101. 104.
 109. 153
 Elbs 69
 Elieson 30. 143. 151
 Emmot 143
 Engelhardt 130. 139. 141</p> <p>Faraday 67. 130
 Ferranti 30. 145
 Fodor 78. 79
 Forbes 79
 Förster 33. 34. 36. 37. 38.
 39. 41. 45
 Fricker 85. 86. 88
 Fromm 45</p> <p>Gannon 33
 Geissler 93
 Gladstone 45
 Gmelin Kraut 63
 Gore 33
 Grassot 88
 Gray 33. 49
 Green 131
 Greenhalgh 100
 Gurwitsch 105
 Guthe 49</p> <p>Haber 31. 51. 62. 119
 Hall 30</p> | <p>Hammerl 33
 Hatfield 61 Anm. 63 Anm.
 127 Anm.
 Heimrod 34
 Hering 49
 Hibbert 45
 Hochreutiner 147
 Hockin 61
 Hofman 56
 v. Hübl 33
 Huguet 139</p> <p>Jackson 25. 154
 Jacobi 67
 Jenks 47. 78. 98. 152
 Job 141
 Johnson 155</p> <p>Kahle 49
 Kenelly 75. 78
 Kohlrausch 19. 42. 47. 49.
 64. 65. 67. 68
 Kolle 30
 Kottgen 109
 Kundt 56
 Kunst 49</p> <p>Landolt-Rimbach 39
 Lehfeldt 120. 129
 Lenz 51. 53. 54. 55. 56. 57.
 58. 59. 63 Anm. 64. 105.
 114. 116
 Leth 125. 126. 127 Anm.
 Lowrie 30.
 Lux 113. 116. 117. 124. 129</p> <p>Majorana 33
 Mc. Kenna 108. 115</p> |
|--|---|--|

- Merril 49
Meyers 68
Minet 68. 139
Moler 68
Mordey 85. 86. 88
Mordey-Fricker Electric
City Meter Co. Ltd. 86
Mosser 41
Moulden 49
Münsberg 109. 110. 115
Murray 43. 44
Mutual Electric Trust
Ltd. 110. 127
Myers 49
Mylius 45

Naber 67. 68. 138
Nernst 61
Nichols 68
North 135 Anm.

Olan 136. 144
O'Keenan 6
Ostwald 38
Öttel 33. 37. 38. 68. 69

Paschen 46
Patry 46

Patterson 49
Philipps 85
Physikalisch - technische
Reichsanstalt 8. 48
Poggendorf 70
Potier 53. 54. 55. 57. 59. 60

Quincke 41

Rayleigh 33. 49
Reason Mfg. Co. 50 Anm.
115 119. 124
Rheinisch-Westfälisches
Elektrizitätswerk 31
Richards 33. 34. 49
Rimington 156
Ritter 91
Ruhrtalesperren - Gesell-
schaft 31

Sanford 56
Schattner 87. 127. 128
Schönherr 69
Schuster 33. 49
Seidel 34
Sellon 25. 154
Shaw 33. 49

Sherlock 138. 154
Sidgwick 33. 49
Siemens u. Halske 100
Smith 142
Sprague 89. 92. 94
Städtische Elektrizitäts-
werke (Berlin) 77
Stern 7

Taylor 61
Terrey 85
Thompson 145

Ullmann 33

Vanni 33. 37

Waterhouse 147
Weber 67
Weed 108. 115
Wiedemann 66
Woodstock-Syndicate
Ltd. 137 Anm. 156 Anm.
Wright 22. 25. 26. 29. 31.
103. 106. 107. 109. 110.
113. 114. 115. 116. 118.
121. 126. 128. 156

Patentverzeichnis.

I. Deutsche Reichs-Patente.

Jahr	Datum	Patent-Nr.	Name des Anmelders	Seite
1880	23. Nov.	16 661	Edison	92. 97
1881	13. Mai	17 921	do.	95. 153
1881	2. Juli	18 671	do.	21. 76
1881	15. Nov.	20 823	do.	20. 28. 77
1882	8. Nov.	23 909	do.	97
1882	9. Nov.	23 737	Ferranti u. Alfred Thompson	30. 145
1883	8. Febr.	24 331	Edison	89
1888	1. Juli	51 132	Lowric, Hall u. Kolle	30
1890	9. März	56 092	Elieson	30. 143. 151
1890	20. März	57 704	Desruelles u. Chauvin	99
1890	30. Mai	55 016	Paul Geissler	93
1890	13. Dez.	58 490	Desruelles u. Chauvin	99
1890	13. Dez.	67 553		
1891	12. April	60 276	Grassot	88
1893	11. Nov.	76 392	Naber	138
1894	2. Febr.	76 722	Münseberg	109
1898	11. Aug.	103 390	Gurwitsch	105
1898	30. Aug.	105 979	Edison	20. 101
1898	25. Nov.	108 4c8	Bastian	132
1900	30. Jan.	113 495	Dick u. Mutual Electric Trust	6
1900	27. Mai	123 392	Mutual Electric Trust	111
1900	27. Mai	123 409	do.	114
1900	13. Juni	120 813	A. Job	141
1900	19. Juni	123 410	Mutual Electric Trust Co.	127
1901	12. Sept.	130 646	Bastian Meter Co.	132
1902	4. Mai	138 400	Lux	129
1902	4. Mai	147 792	do.	113. 116. 117
1902	4. Mai	147 980	do.	
1902	30. Aug.	146 185	Allgem. Elektrizitäts-Gesellschaft	12
1902	12. Dez.	157 527	do.	12
1903	7. Febr.	146 212	do.	16
1903	26. Febr.	146 209	do.	12. 13
1903	11. März	146 215	Wright	115. 116
1904	23. März	154 855	John Busch	26. 27

Jahr	Datum	Patent-Nr.	Name des Anmelders	Seite
1904	23. März	159 914	John Busch	128
1904	16. Juli	162 468	Felix Becker	29 Anm. 116
1904	10. Aug.	161 366	Woodstock Syndicate Ltd.	137 Anm.
1906	23. März	180 230	Bastian u. Calvert	155

II. Englische Patente.

1878	22. Nov.	4 762	Sprague	89, 94
1883	20. Febr.	924	Butler	153
1883	10. April	1 814	Hochreutiner u. Boucher	147
1886	12. Aug.	10 307	Greenhalgh	100
1888	5. April	5 082	Sellon u. Jackson	25, 154
1889	29. Juli	11 997	Emmot	143
1892	24. Mai	9 891	Mc. Kenna u. Weed	108
1892	25. Nov.	21 480	Anders u. Kottgen	109
1897	2. Juni	13 594	Bastian	135
1898	1. März	5 034	do.	132, 134
1898	25. Juni	14 107	Long-Schattner	82
1898	4. Aug.	16 875	Schattner	80
1898	27. Okt.	22 603	Long-Schattner	82
1899	16. Jan.	974	Terrey u. Philipps	85
1899	6. Nov.	22 163	Schattner	87
1899	22. Nov.	23 315	Wright u. Mutual Electr. Trust Ltd.	25
1899	22. Nov.	23 316	do.	25
1899	28. Nov.	23 753	Rimington	156
1900	3. Febr.	2 222	Wright u. Reason Co.	106, 114
1900	16. März	5 046	Wright	31
1900	24. März	5 593	Wright u. Reason Co.	107, 112, 116, 117, 128
1900	28. März	5 841	Cluiterbuck	119
1900	7. April	6 499	Lehfeldt	120
1900	26. Mai	9 746	Wright u. Reason Co.	119
1900	28. Sept.	17 262	do.	109, 113, 115
1900	23. Nov.	21 228	Bastian u. Bastian Meter Co.	132
1902	1. Juli	14 667	Schattner	128
1902	28. Juli	16 695	Bastian u. Harrison	135
1902	15. Aug.	17 952	B. North	135
1902	5. Sept.	19 488	Hernandez u. a.	135
1904	14. Juli	15 704	Mordey u. Fricker	85, 88
1905	22. Febr.	3 706	Bastian Meter Co.	134
1905	27. März	6 448	Bastian u. Calvert	156
1906	25. Jan.	1 963	Mordey u. Fricker	86

III. Amerikanische Patente.

1881	31. Jan.	406 824	Edison	87, 95
1882	14. Aug.	304 082	do.	97
1882	13. Sept.	406 825	do.	89, 90

Jahr	Datum	Patent-Nr.	Name des Anmelders	Seite
1883	21. Febr.	286 445	Johnson	155
1885	11. Juni	325 225	Depoele	138
1885	10. Sept.	337 679	Green	131
1885	8. Juli	327 391	do.	131
1888	22. Aug.	401 226	Smith	142
1889	24. Mai	420 214	do.	143
1890	3. Dez.	466 686	Huguet	139
1890	29. Dez.	455 575	Olan	144
1891	10. April	464 683	Waterhouse	147
1891	6. Juni	470 441	Olan	136
1891	14. Juli	475 411	Mc. Kenna u. Weed	108
1891	25. Aug.	476 990	Edison	79
1892	4. Jan.	483 189	Waterhouse	147. 149
1897	13. Dez.	626 134	Bastian	135
1898	18. Juli	618 699	Long-Schattner	82
1898	24. Sept.	659 389	Edison	101
1899	17. März	663 015	do.	24. 104. 109
1900	26. Juni	702 848	Wright	103
1902	18. Juni	714 046	Sherlock	138. 154.



E 40,-
165,40

- Band XV. **Künstlicher Graphit.** Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 14 Figuren und 5 Tabellen im Text. Preis Mk. 3,—.
- Band XVI. **Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege.** Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 Abbildungen. Preis Mk. 10,—.
- Band XVII. **Hypochlorite und elektrische Bleiche.** Theoretischer Teil. Theorie der elektrochemischen Darstellung von Bleichlauge. Von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 10 Figuren und 10 Tabellen im Text. Preis Mk. 4,50.
- Band XVIII. **Elektrolytische Verzinkung.** Von Sherard Cowper-Colos, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 36 Figuren und 9 Tabellen im Text. Preis Mk. 2,—.
- Band XIX. **Die elektrolytische Chloratindustrie.** Von John B. C. Kershaw, F. I. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 39 Figuren und 3 Tabellen im Text und einem Anhang, welcher die wörtliche Wiedergabe der wichtigsten Patente enthält. Preis Mk. 6,—.
- Band XX. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** Erster Teil: Verbindungen und Elemente. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 9 Abbildungen. Preis Mk. 8,—.
- Band XXI. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 59 Abbildungen. Preis Mk. 8,—.
- Band XXII. **Die Elektrolyse geschmolzener Salze.** Dritter Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Dr. Richard Lorenz, o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. Mit 75 Abbildungen. Preis Mk. 10,—.
- Band XXIII. **Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.** Von Dr. R. Lucion. Mit 181 Abbildungen im Text und 7 Tabellen. Preis Mk. 9,—.
- Band XXIV. **Die elektrochemischen deutschen Reichspatente.** Auszüge aus den Patentschriften gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen, von Dr. P. Ferchland, Elektrochemiker und Patentanwalt in Berlin und Dr. P. Rohländer, Elektrochemiker in Charlottenburg. Mit 124 Figuren im Text. Preis Mk. 10,—.
- Band XXV. **Deutsches Patentrecht für Chemiker.** Von Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. Preis Mk. 18,—.
- Band XXVI. **Elektrometallurgie des Eisens.** Von Dr. Bernhard Neumann, a. o. Professor a. d. Großherzogl. Techn. Hochschule zu Darmstadt. Mit 89 Abbildungen. Preis Mk. 7,—.
- Band XXVII. **Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod.** Von Dr.-Ing. Max Schlötter, Leipzig. Mit 18 Abbildungen. Preis Mk. 2,40.
- Band XXVIII. **Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens.** Von John B. C. Kershaw, F. J. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 87 Figuren und 10 Tabellen im Text und einem Anhang. Preis Mk. 9,—.
- Band XXIX. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. Erster Band: Elektrolyse. Mit vielen Figuren im Text. Preis Mk. 9,—.
- Band XXX. **Thermoelemente und Thermosäulen.** Ihre Herstellung und Anwendung. Von Professor Dr. Franz Peters, Dozent an der königl. Bergakademie zu Berlin. Mit 192 Abbildungen im Text. Preis Mk. 10,—.
- Band XXXI. **Elektrolytische Zähler.** Von Dr. Konrad Norden, Berlin. Mit 150 Abbildungen. Preis Mk. 9,—.
- Band XXXII. **Die englischen elektrochemischen Patente.** Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. Zweiter Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 412 Abbildungen im Text. Unter der Presse.

Verlag von Wilhelm

BG Politechniki Śląskiej

nr inw.: 102 - 141144

Jahrbuch der
angewandten phys

Begründet und bis 19

Prof. Dr. W. Nernst und

Berichte über die Fortschritte des Jahres 1905.

Unter Mitwirkung der Herren Dr. P. Askenasy-Nürnberg, Prof. Dr. K. Elbs-Gießen,
Privatdozent Dr. F. Harms-Würzburg, Direktor Ingenieur J. Heß-Lechbruck, Privatdozent
Dr. H. Ley-Leipzig, Privatdozent Dr. J. Meyer-München, Dr. M. Roloff-Hagen,
Privatdozent Dr. O. Sackur-Breslau.

herausgegeben von

Dr. phil. Heinrich Danneel-Friedrichshagen.

Zwölfter Jahrgang. — 1. Hälfte. — Preis Mk. 19,60.

Die früher erschienenen Bände können einzeln nachbezogen werden. Bei gleichzeitiger Bestellung aller älteren Jahrgänge tritt eine Preisermäßigung ein, und zwar werden geliefert:
Jahrgang I—X zum Gesamtpreise von Mk. 135,— statt Mk. 185,—.

Die Normalelemente
und ihre Anwendung
in der elektrischen Messtechnik

von

Dr. W. Jaeger,

Kais. Professor, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg.

Preis 6,— Mark.

Einführung in die
Thermodynamik
auf energetischer Grundlage

von

Dr. Julius Meyer,

Privatdozent an der Universität Breslau.

Preis 8,— Mark.

HANDBUCH
der
ELEKTROCHEMIE

bearbeitet von

Prof. Dr. W. Borchers-Aachen, Privatdozent Dr. E. Bose-Göttingen, Dr. H. Danneel-Friedrichshagen, Prof. Dr. K. Elbs-Gießen, Prof. Dr. F. Küster-Berlin, Bergingenieur F. Langguth-Mechernich, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin und Prof. Dr. H. Stockmeier-Nürnberg.

Es liegen fertig vor:

Die elektrischen Öfen von W. Borchers. Mk. 7,—.
Elektromagnetische Aufbereitung von F. Langguth. Mk. 3,—.
Handbuch der Galvanostegie u. Galvanoplastik von H. Stockmeier. Mk. 8,—.
Spezielle Elektrochemie von H. Danneel. Lieferung 1—5 à Mk. 3,—.