6. *Über die Wechselstromvorgänge in der Aluminiumzelle; von A. H. Taylor.*

(Auszug aus der Göttinger Dissertation des Verfassers.)

1. Eine Aluminiumelektrode zeigt in geeigneten Elektrolyten gewisse anomale Eigenschaften, die ebenso sehr vom Standpunkte der reinen, wie der angewandten Physik aus erhebliches Interesse bieten. Zellen mit einer Aluminiumelektrode lassen sich nämlich als elektrische Ventile zur Umwandlung von Wechselstromenergie in Gleichstromenergie verwenden; Zellen mit einer und mit zwei Aluminiumelektroden andererseits bilden für viele Zwecke brauchbare wohlfeile Kondensatoren von großer Aufnahmefähigkeit.

Im folgenden wird in erster Linie die Ventileigenschaft der Aluminiumzellen mit einer Aluminiumelektrode ins Auge gefaßt. Die Kapazitätswirkung von Zellen ergibt sich dann als eine natürliche Folge der Vorgänge, durch die jene bedingt ist.

Eine kurze Zusammenstellung der bis zum Jahre 1906 vorliegenden Erfahrungen über die Aluminiumzellen und ihre technischen Anwendungen hat M. Jacob¹⁾ gegeben, auf die zur Einführung in den Gegenstand hingewiesen sei. In neuerer Zeit sind dann die Aluminiumzellen namentlich in einer Reihe von bemerkenswerten Arbeiten von Schulze²⁾ untersucht worden.

Ein Teil der bisherigen Untersuchungen wurde mit Wechselstrom gemacht, derart, daß man die Zelle mit Wechselstrom beschickte und, mit Ampere- und Voltmeter, zusammengehörige Effektivwerte von Strom und Spannung beobachtete. Solche Messungen der über die ganze Periode erstreckten Integral-

1) M. Jacob, Voits Sammlung elektrotechnischer Vorträge 1906.

2) G. Schulze, Ann. d. Phys. 23. p. 226. 1907; 24. p. 43. 1907; 26. p. 372. 1908.

wirkung sind indessen wenig geeignet, etwas über die inneren Vorgänge in der Zelle im einzelnen zu offenbaren.

Zum größten Teil aber wurden die bisherigen Untersuchungen mit Gleichstrom in folgender Weise durchgeführt: Die Zelle wurde mit Gleichstrom beschickt und zusammengehörige Werte von Strom- und Klemmenspannung wurden mit Hilfe von Ampere- und Voltmeter beobachtet. Daraus ergab sich das Verhalten der Zelle als Bestandteil eines elektrischen Gleichstromkreises, d. h. es ergab sich die statische Charakteristik. In dieser Weise hat am ausführlichsten Schulze¹⁾ nicht nur Zellen aus Aluminium, sondern auch aus vielen anderen Metallen mit ähnlichen Wirkungen untersucht. Allerdings hat er sich hauptsächlich auf die Erforschung des Falles beschränkt, daß Aluminium positiv ist, d. h. auf die Ermittlung der Gleichstromcharakteristik im ersten Quadranten, die durch ihn in ihrer Abhängigkeit von mannigfachen Versuchsbedingungen festgelegt ist. Den dritten Quadranten, d. h. den Fall, daß Aluminium negativ ist, hat er nicht im einzelnen behandelt.

Wenn schon die letztere Methode vielerlei wertvolle Aufschlüsse geliefert hat und in der Hand von Schulze auch dazu geführt hat, eine allgemeine Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung aufzustellen, so ist es doch nicht zulässig, die mit Gleichstrom gewonnenen Ergebnisse ohne weiteres auf Wechselstromvorgänge zu übertragen. Denn wie H. Th. Simon²⁾ zuerst betont und in einigen wichtigen Fällen, vor allem am Lichtbogen, nachgewiesen hat³⁾, pflegt die Charakteristik jeder Art Stromleiter für Wechselstrom (die dynamische Charakteristik) eine andere zu sein, wie die statische.

Die vorliegende Untersuchung hat sich daher auf Anregung von Prof. H. Th. Simon die Ermittlung der dynamischen Charakteristik von Aluminiumzellen zur Aufgabe gestellt, um von ihnen aus zu einer auch die Wechselstromvorgänge umfassenden dynamischen Theorie der elektrolytischen Gleichrichterwirkung zu gelangen.

1) G. Schulze, l. c.

2) H. Th. Simon, Physik. Zeitschr. 6. 1905.

3) H. Th. Simon, l. c.; H. E. Ebeling, Über den Temperaturverlauf in wechselstromdurchflossenen Drähten, Göttinger Diss. 1908; Ann. d. Phys. 27. p. 391. 1908.

2. An *Tatsachen* kann durch die bisherigen Arbeiten folgendes als genügend sicher festgestellt betrachtet werden:

- a) Nur in Elektrolyten, die eine schlechtlösliche Verbindung mit Aluminium bilden, hat dasselbe die Gleichrichtereigenschaft.
- b) Damit die Zelle ihre Ventilwirkung zeigt, muß sie erst mit Gleichstrom formiert werden, d. h. es muß in Richtung der Absperrung eine geeignete Gleichspannung angelegt werden. Die Formierung kommt indessen auch durch Wechselstrom zustande.
- c) Durch diese Formierung bildet sich auf der Oberfläche des Aluminiums eine Haut, deren Widerstand relativ groß ist, wenn das Aluminium Anode, relativ klein, wenn es Kathode ist; in diesem Verhalten der Oberflächenhaut ist die Ventilwirkung begründet.
- d) Ein Teil dieser Haut ist Al_2O_3 , und in vielen Elektrolyten auch $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- e) Nach langer Beschickung der formierten Zelle mit Wechselstrom verliert die Zelle einigermassen ihre Ventilwirkung.
- f) Die Zelle funktioniert teilweise als Kondensator.

Eine wichtige Rolle bei der Wirkung der Zelle spielt offenbar ein elektrolytisch gebildetes Gas, welches entweder als trennende Schicht die Elektrode überzieht oder die Poren der unter 3. erwähnten Haut ausfüllt. Dieses Gas ist nach K. E. Guthe¹⁾ Sauerstoff. W. W. Taylor und Inglis²⁾ zeigten, daß die unipolare Leitung der Zellen durch einen Zusatz von KCl , KBr , KNO_3 , KClO_3 zerstört und auch, daß diese Salze andererseits leicht durch eine Membran von $\text{Al}(\text{OH})_3$ diffundieren. Andere Salze tun das dagegen nicht.

3. Die *Theorie*, welche Schulze auf diese und andere Tatsachen aufbaute, läßt sich kurz folgendermaßen skizzieren:

Gleichrichtwirkung entsteht in jeder Zelle, wenn auch in verschiedenartigen Zellen in verschieden ausgeprägtem Grade, sobald sich bei der Elektrolyse eine anodische Gashaut bildet.

1) K. E. Guthe, Phys. Rev. 15. p. 327.

2) W. W. Taylor u. T. K. H. Inglis, Phil. Mag. 1903. p. 301.

Eine solche Gashaut ist im allgemeinen sehr instabil, und kann jedenfalls nur verschwindend kleine Dicken erreichen, schon wegen des großen elektrostatischen Druckes, unter dem sie steht. Sie wird aber stabil, wenn sie durch eine gleichzeitig bei der Elektrolyse gebildete feste poröse Haut, wie durch ein Gerüst, gestützt wird. Eine derartige Haut bildet sich aber eben dann auf der Anodenoberfläche, wenn die Anode im Elektrolyten schwer löslich ist und mit ihm eine schwerlösliche Verbindung bilden kann. Die in den Poren der Haut gelagerte, durch sie gestützte dielektrische Gasschicht kann nun ein hohes Spannungsgefälle aushalten, solange das Aluminium (oder das sonst verwendete Metall) Anode ist. Wenn es Kathode ist, hält sie nur relativ kleinen Spannungen Stand. Das erklärt sich nach Schulze folgendermaßen: Wenn das Metall Kathode ist, sind es die negativen Elektronen, welche in der Gasschicht die Leitung übermitteln. Sie vermögen wegen ihrer Kleinheit leicht durch die Poren der festen Haut zu dringen und erfordern dazu ein relativ kleines Potentialgefälle. Wenn dagegen der Elektrolyt Kathode ist, übermitteln die relativ großen negativen Ionen der Flüssigkeit die Leitung, denen die Gashaut den Weg versperrt.

Diese Theorie hat folgende Konsequenz: Mißt man die Kapazität der Gashaut und nimmt ihre Dielektrizitätskonstante zu 1,4 an (Gas unter hohem Druck), so läßt sich die Dicke der wirksamen Gashaut berechnen. Sie erreicht mit der Dauer des Stromschlusses eine für jeden Elektrolyten charakteristische maximale Dicke, die nach dem Ausschalten des Stromes in einigen Elektrolyten sehr langsam, in anderen schneller wieder dünner wird. Die Maximaldicke bedingt einen für jeden Elektrolyten charakteristischen Spannungsverlust, wenn Aluminium positiv ist. Schickt man durch eine unformierte Zelle den Formierungsstrom, so steigt der Spannungsabfall in der Gashaut sehr schnell, um so schneller, je größer die Stromdichte ist. Er erreicht schließlich ein Maximum und wird dann von der Stromdichte fast unabhängig. Die Beschaffenheit des Elektrolyten ist von großem Einfluß auf die Dicke der Gashaut und daher auch den maximalen Spannungsabfall, sie ist aber von keinem Einfluß auf das Spannungsgefälle, welches die Haut aushält.

Das Spannungsgefälle, welches von ihr im Falle (Al+) ausgehalten wird, ist $8,2 \cdot 10^6$; im Falle (Al-). 10^6 Volt/cm.

Der letztere Wert ist von derselben Größenordnung, wie das von Earhart¹⁾ und Hobbs²⁾ gefundene Spannungsgefälle der Funkenentladung zwischen Metallen bei sehr geringen Elektrodenabständen. Nach J. J. Thomson³⁾ ist dieses Potentialgefälle zum Freimachen von negativen Elektronen aus Metallen hinreichend.

Vom hydrostatischen Drucke ist die Dicke der Gashaut unabhängig, woraus Schulze auch Unabhängigkeit vom elektrostatischen Drucke folgert. Das zeigt, daß sich das Gas in den Poren der festen Haut in einem Zustande starker Verdichtung befindet, wie z. B. Gase in Holzkohle.

Man sieht, daß die Sperrfähigkeit einer Zelle wesentlich durch die maximale Spannung E_m bestimmt ist, die sie im Falle (Al+) besitzt, die Spannung also, die erforderlich ist, um die in den Strom eingeschaltete dielektrische Gasschicht zu durchbrechen. Es folgt aus dem Gesagten, daß diese Spannung nur von der Dicke d der Gasschicht und der Dielektrizitätskonstante ϵ derselben abhängt und daß sie eine Funktion von d/ϵ sein muß.

$E_m = f(d/\epsilon)$ bezeichnet Schulze als die Kurve der Sperrfähigkeit. Wäre das Gas der wirksamen Schicht in allen Fällen Sauerstoff, so müßte die Kurve der Sperrfähigkeit bei verschiedenen Metallen dieselbe sein. Da die Berechnung der Kurven aber für verschiedene Metalle verschiedene Kurven ergibt, so vermutet Schulze, daß nicht der Sauerstoff allein für die Wirkung verantwortlich ist, sondern daß ein Oxyd der Metalle nebenbei einen wesentlichen Teil der wirksamen Schicht bilden muß und zu E_m beiträgt. Von der Beschaffenheit der Lösung aber ist die Sperrfähigkeit unabhängig.

4. Die Ventilwirkung und der Verlauf der dynamischen Charakteristiken sind durch folgende Veränderliche beeinflusst:

1. Maximalspannung.
2. Frequenz.

1) R. F. Earhart, Phys. Rev. **23**. 1906.

2) W. H. Hobbs, Phil. Mag. Dezember 1905.

3) J. J. Thomson, Discharge of Electricity through Gases.

3. Wellenform.
4. Temperatur.
5. Lösung und Verdünnung derselben.
6. Vorhergehende Behandlung des Aluminiums.

Um das Problem auf bestimmte Grenzen einzuschränken, wurde hauptsächlich nur mit einer Lösung $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ gearbeitet und zwar immer bei einer Temperatur von etwa 20° .

Eine Quelle von unregelmäßiger Wirkung der Zelle ist die infolge der Elektrolyse auftretende Verarmung der Lösung in der unmittelbaren Nähe der Elektroden. Dieses wurde vermindert durch dauerndes Schaukeln der Elektroden, was auch zur guten Ausgleichung der Temperatur diente. Die Ventilwirkung wurde dadurch verbessert.

Wenn eine Aluminiumzelle mit Vorschaltwiderstand von Wechselstrom durchflossen ist, ist die Spannungswelle an den Elektroden der Zellen nicht mehr sinusförmig. Die Welle wird vielmehr stark deformiert, ihre Form wird erheblich von der Stromdichte abhängig. Um den Einfluß dieser Deformation der Spannung zu vermeiden, habe ich meistens entweder ohne Vorschaltwiderstand, oder mit einer symmetrischen Anordnung von zwei Zellen gearbeitet (vgl. Fig. 1). Im ersten Falle wurde die Spannung durch Änderung der Erregung der Maschine reguliert, im zweiten Falle ist die Spannung zwar deformiert, aber wenigstens symmetrisch.

Fig. 1.

Die Versuchsanordnung für symmetrische Wellenform ist in Fig. 1 skizziert. Sie wurde nur für zwei Grissonsche Aluminiumzellen gebraucht, die mit Z_1 und Z_2 bezeichnet sind. Die zwei Meßschleifen des Oszillographen von Siemens & Halske sind durch S_1 und S_2 dargestellt, während r_1 und r_2 kleine Vorschaltwiderstände bedeuten. Bei den meisten Versuchen wurde eine spezielle kleine Zelle gebraucht, und die Zelle Z_1 einfach weggelassen, weil bei kleinem Strom die Spannungsdeformation durch den Vorschaltwiderstand zu vernachlässigen ist. Diese

Zelle ist in Fig. 2 dargestellt. Ein Rohr *A* aus Hartgummi trägt die 4,9 cm² große Aluminiumplatte *Al*, die festgehalten wird durch eine Mutter mit einem Ansatz *B*. Diese Mutter hat auch zwei bewegliche Schraubenringe *C* und *D*, zwischen denen eine Platinplatte *Pt* sich befindet. In der Hartgummiwand zwischen *C* und *D* ist eine Reihe von Löchern angebracht (nicht gezeichnet), die zum Ein- und Ausströmen der Flüssigkeit dienen. Das ganze System ist um die Achse *P*

Fig. 2.

beweglich, die durch die Messingstange *S* geht. Ein dauerndes Hin- und Herschaukeln in der Flüssigkeit wird durch geeignete Verbindung mit einem kleinen Motor bewirkt. Mit einem Aluminiumlot wurde ein Aluminiumdraht an die Aluminiumplatte befestigt und ein Platindraht wurde an die Platinplatte geschweißt. Die Zelle tauchte in ein zur Hälfte mit Elektrolyt gefülltes Litergefäß ein. Wegen der Beweglichkeit der Ringe *C* und *D* war es möglich, die Entfernung zwischen Platin und Aluminium zu ändern, wodurch man den auf den Elektro-

lyten allein entfallenden Anteil am Widerstand der Zelle abschätzen konnte. Es wurden mit dieser Zelle 1-, 2- und 10 proz. Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ untersucht. Diese Lösung wurde gewählt, weil sie eine außerordentliche Ventilwirkung zeigt; es wäre aber einfacher gewesen, eine andere Lösung zu verwenden, weil diese etwas instabil ist, was besonders in Betracht kommt bei sehr verdünnten Lösungen, wo die Änderung der Konzentration durch Elektrolyse ziemlich rasch erfolgt.

Die *Methode der Untersuchung* war die zuerst von Hrn. Prof. H. Th. Simon¹⁾ in seinen Untersuchungen über die Dynamik der Lichtbogenvorgänge angewandte. Mit dem Oszillographen wurden gleichzeitig die Kurven von Strom und Spannung als Funktionen der Zeit aufgenommen, und aus den Ablesungen dieser Kurven die dynamische Charakteristik, d. h. Strom als Funktion der Spannung konstruiert.

Durch eine einfache Hilfsschaltung (nicht in Fig. 1 gezeichnet) wurde eine Eichungslinie für die Stromschleife auf jede Aufnahme mit photographiert. Die Spannungsschleife wurde von Zeit zu Zeit geeicht. Es ergab sich, daß ihre Eichung genügend konstant blieb. Die Charakteristiken, die sich auf die Grissonsche Zelle beziehen, haben als Abszissen Ampere; alle anderen Charakteristiken haben als Abszissen Ampere pro $\text{cm}^2 \times 10^3$. Als Ordinaten haben alle Charakteristiken Volts, mit E bezeichnet. Die Oberfläche der Aluminiumplatte der Grissonschen Zelle war $71,5 \text{ cm}^2$, wodurch man diese Kurven leicht in Beziehung zu den anderen setzen kann.

5. Die *allgemeine Form der Charakteristik* der Zelle erkennt man im Diagramm I, Kurven 101—112. Fig. 3 zeigt zwei typische Aufnahmen, Nr. 105 und 106, mit ungefähr derselben Maximalspannung, aber verschiedener Wellenform. Nr. 100 ist bei einer Spannung von ungefähr 2 Volt aufgenommen, und zeigt deutlich Eigenschwingungen. Innerhalb dieses Bereiches funktioniert die Zelle fast rein als Kapazität, was in Verbindung mit der Selbstinduktion des Generators diese Schwingungen verursacht. Durch Vorschaltwiderstand

1) H. Th. Simon, l. c.

werden sie stark gedämpft und sind dann kaum zu beobachten.

Diagramm I.

Sei $E = B \sin \omega t$ die Spannung. Wird sie auf eine reine Kapazität geschaltet, so ist der Strom gleich $A = I \cos \omega t$. Durch Eliminieren von t erhält man als Gleichung der Charakteristik

$$\frac{E^2}{B^2} + \frac{A^2}{I^2} = 1.$$

Das ist die Gleichung einer Ellipse. Hat die Kapazität einen Widerstand in Serie oder parallel geschaltet, so hat die Ellipse

eine Neigung gegen die Stromachse, was einer Wattkomponente des Stromes entspricht. Um das einzusehen, hat man bloß die Charakteristik des Widerstandes und der Kapazität auf demselben Diagramm zu zeichnen, und dann eine neue

Fig. 3 a.

F=40

Fig. 3 b.

Charakteristik in der Weise zu konstruieren, daß man für Kapazität und Widerstand in Parallelschaltung die zu gleichen Spannungswerten gehörigen Ströme addiert (vgl. Fig. 14). Für Kapazität und Widerstand in Serie hat man die zu gleichen

Spannungen gehörigen Ströme zu addieren. In beiden Fällen erhält man als neue Charakteristik eine elliptische Figur, die gegen die Stromachse geneigt ist. Es ist auch leicht zu zeigen, daß der Strom wattlos ist, wenn die Charakteristik symmetrisch gegen die Strom- oder Spannungsachse ist. Die ganze Versuchsreihe I wurde nach lang vorhergehender Wechselstromformierung mit 10 Volt und 40 Perioden gemacht. Nr. 109, 110, 111 und 112 gelten für eine Frequenz von 100 Perioden pro Sekunde, die anderen für 40 Perioden. Wenn wir nun in Rücksicht ziehen, daß die Spannung nicht ganz sinusförmig ist, müssen wir die Charakteristiken 101 und 102 als die einer fast reinen Kapazität auffassen. Das Verhältnis der Abszissenabschnitte der Kurven 101 und 109 ist fast genau gleich dem Verhältnis der entsprechenden Frequenzen, d. h. die Kapazität ist nahezu von der Frequenz unabhängig. Einen genauen Vergleich können wir nicht machen, weil die Wellenform der beiden Frequenzen nicht dieselbe ist.

Mit größerer Spannung (vgl. 104) zeigen die Charakteristiken keine wesentliche Änderung in dem ersten und zweiten Quadranten; im

Fig. 3c.

vierten Quadranten aber, d. h. wenn Aluminium negativ ist, findet ein „Durchbrechen“ statt, und danach wächst mit steigender Spannung der Strom sehr rasch. Hier hat der Strom eine große Wattkomponente und die Kurven haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Lichtbogencharakteristiken; sie

bilden eine Schleife und laufen fast geradlinig zu der Spannungsachse zurück.

Die Kurven 103—108 zeigen den Einfluß einer Änderung der Wellenform. Für die gestrichelten Kurven 104, 106 und 108 war die Wellenform so gewählt, daß die höhere Spannung relativ länger andauerte, als bei 103, 105 und 107. Die

geradlinigen Teile fallen fast zusammen, aber die Kapazitätswirkung und die Neigung gegen die Stromachse sind größer für die gestrichelten Kurven. Bei den höheren Spannungen sieht man eine Tendenz zum „Durchbrechen“ auch im ersten Quadranten. Die Kurven für 100 Perioden, d. h. Nr. 110, 111 und 112 zeigen ungefähr dieselbe Neigung, aber natürlich viel größere Kapazitätswirkung. Fig. 5 zeigt die Aufnahme für Nr. 111.

Es ist zu beachten, daß diese Aufnahmen alle bei relativ niedrigen Spannungen gemacht wurden. Unter der Bedingung symmetrischer Spannungen wird der Strom selbstverständlich viel größer, als wenn man einen Vorschaltwiderstand und daher unsymmetrische Spannung verwendet. Höhere Spannungen hätten den Generator, der mir zur Verfügung stand, zuviel belastet. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme mit Vorschaltwiderstand. Die Spannung, mit einem Voltmeter gemessen, war 42 Volt. Die Maximalspannung war ungefähr 100 Volt für Aluminium positiv. Die obere gerade Linie ist die Stromeichungslinie zu 4 Amp. Man kann sehr deutlich sehen, daß der Strom (für Aluminium negativ) sehr groß sein würde, wäre die Spannung nicht infolge der Deformation durch Vorschaltwiderstand unsymmetrisch. Kurve 117 des Diagramms II¹⁾ wurde sobald als möglich nach der Gleichstromformierung (mit 100 Volt)

Diagramm II.

unsymmetrisch. Kurve 117 des Diagramms II¹⁾ wurde sobald als möglich nach der Gleichstromformierung (mit 100 Volt)

1) Durch einen Fehler in der Stellung des Oszillographen wurde die Stromnulllinie etwas verschoben, was man in der Charakteristik deutlich sieht.

aufgenommen, Kurve 118 zehn Minuten später. Inzwischen wurde die Spannung dauernd an der Zelle gelassen. Man sieht, daß der Widerstand der Zelle direkt nach der Formierung kleiner ist, wie später. Weitere Beobachtungen zeigten, daß 15 Minuten nach der Formierung die Änderung nicht mehr erheblich ist.

Kurven 115 und 116 wurden nach 117 und 118 aufgenommen und zeigen, daß bei niedrigeren Spannungen der Widerstand im dritten Quadranten größer ist, ferner, daß man wieder reine Kapazitätswirkung hat. Nachdem Wechselstromgleichgewicht eingetreten ist, hat vorhergehende Gleichstromformierung also keinen Einfluß mehr.

Die folgenden Charakteristiken beziehen sich auf die spezielle Zelle, die in Fig. 2 dargestellt ist. Die Lösung war

Diagramm III.

stets $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$, in 1 proz., 2 proz. und 10 proz. Konzentration. Die Kurven 201 und 202 des Diagramms III gelten für 1 proz. Lösung. Das Aluminium wurde erst mit Schmirgelpapier, NaOH und destilliertem Wasser gereinigt, dann Wechselspannung angelegt. Aufnahme 201 wurde sobald wie möglich

nach dem Einschalten gemacht, und 202 nach 15 Minuten. Eine dritte Aufnahme nach 30 Minuten zeigte keine bedeutende weitere Änderung. Die Schaltung der Oszillographenschleifen war dabei derart, daß die Stromschleife auch den Strom der Spannungsschleife mit maß.

Dies erfordert eine Korrektur, die man am einfachsten durch eine Kurvenscherung vornimmt. Kurven 204, 205 und 211 sind für 2 proz. Lösung. Nr. 204 wurde bald nach Reinigung mit Wasser aufgenommen, 205 15 Minuten später. Nr. 211 wurde zwei Tage später aufgenommen, nach Wechselstromformierung bei 10 Volt.

Die Kapazitätswirkung für 1 proz. und 2 proz. Lösungen scheint nicht sehr verschieden zu sein. Die Neigung der Kurven 101 und 102 und die Widerstände im dritten Quadranten sind aber größer als für 2 proz. Lösung, was auf den höheren Widerstand der Lösung zurückzuführen ist. Daß der Zustand einer Zelle nach dauernder Wechselstromformierung anders ist, als direkt nach dem Einschalten, ist an dem Unterschied zwischen 211 und 205 zu erkennen. Versuchsreihe IV (vgl. Diagramm IV) wurde nach Wechselstromformierung bei 10 Volt aufgenommen, und zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes im dritten Quadranten von der Maximalspannung. Fig. 6 zeigt die Aufnahme für 114, worin die Eigenschwingungen deutlich zu sehen sind, obgleich wir hier nicht in dem Bereich reiner Kapazitätswirkung sind.

Diagramm IV.

Durch Elektrolyse war die bisher gebrauchte Lösung etwas geändert. Es wurde daher eine neue Lösung gemacht für weitere Versuche bei höheren Spannungen. Die Ergebnisse

Fig. 6.

dieser Versuche sind in Kurven von 224—230 dargestellt. Diagramm V zeigt Kurven 224, 225 und 226, und Fig. 7 eine typische Aufnahme. Bei diesen Spannungen ist die Ventil-

Diagramm V.

wirkung so vollkommen, daß von den Charakteristiken nur der dritte Quadrant übrig bleibt. D. h. die Stromordinaten in den anderen Quadranten sind nicht mehr meßbar. Die gestrichelte Linie im Diagramm V ist die Gleichstromcharakteristik dieser Lösung, die in einer Dicke von 5,82 verwendet wurde. Man sieht, daß der Widerstand im dritten Quadranten viel größer ist, als der Gleichstromwiderstand, auch daß der Widerstand zunimmt mit abnehmender Maximalspan-

nung. Weiterhin wurde mit einer 10 proz. Lösung gearbeitet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind sicherer, weil sich die Lösung

Fig. 7.

nicht so schnell ändert während der Elektrolyse. Diagramm VI, worin die gestrichelte Linie wieder die Gleichstromcharakteristik ist, zeigt wieder, daß der Widerstand abhängig von der

Diagramm VI.

Maximalspannung ist, daß er aber niemals so niedrig wie der Gleichstromwiderstand wird.

Versuchsreihe VII ist bei 100 Perioden aufgenommen, und mit einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 9,82 mm. Die gestrichelte Linie (Diagramm VII) gibt die Gleichstromcharakteristik für diese Dicke. Die Abweichung des Widerstandes von dem Widerstande bei Gleichstrom ist bedeutend größer als für 40 Perioden. Die Kapazitätswirkung ist natürlich

teristik für diese Dicke. Die Abweichung des Widerstandes von dem Widerstande bei Gleichstrom ist bedeutend größer als für 40 Perioden. Die Kapazitätswirkung ist natürlich

größer und die Spannung für 400 und 401 leider sehr unsymmetrisch, weil der Generator für diese Frequenz nur eine bestimmte Spannung von 300 Volt lieferte. Deswegen mußte ich einen Vorschaltwiderstand anwenden, daher die Deformation der Spannung. Fig. 8 zeigt die Aufnahme für Nr. 400.

Fig. 8.

Die Nulllinien für Strom und Spannung sind hier absichtlich getrennt, um eine genauere Ablesung der Kurven zu ermöglichen. Der eigentümliche Verlauf der Charakteristik im ersten und zweiten Quadranten ist durch die Form der Spannungswelle zu erklären.

6. *Gleichstromversuche.* Um die Verteilung des Widerstandes auf Flüssigkeit und wirksame Haut abzuschätzen, wurden zwei Gleichstromcharakteristiken für die Flüssigkeitsdicken von 5,82 und 9,82 mm aufgenommen. Diagramm VIII zeigt diese Kurven. Der Anfangsverlauf ist durch die unteren Kurven zehnmal vergrößert dargestellt. Die plötzliche Änderung der Kurven bei $A/\text{cm}^2 = -0,04$ wurde durch die Einschaltung eines Nebenschlusses für das Voltmeter verursacht. Für größere Werte des Stromes ist der Verlauf der Charakteristik fast unabhängig von der Vorgeschichte der Zelle. Für kleinere Stromdichte ist dies gar nicht der Fall. Bei konstanter niedriger Spannung änderte sich der Strom ziemlich schnell, wenn die Zelle gerade vorher mit Wechselstrom formiert worden war. Nach einigen Minuten aber näherte sich die Spannung einem Grenzwert, diese Grenzwerte sind in die

Kurven eingetragen. Wenn man von dem Anfangsverlauf absieht, zeigen die Kurven fast konstanten Widerstand. Aus dem Unterschiede der Ordinaten kann man den Widerstand pro Millimeter Lösung berechnen.

Diagramm VIII.

Es ergibt sich, daß dieser nicht konstant ist, sondern stark von der Stromdichte abhängig ist. Dies ist aber zu erwarten, weil die Entwicklung von Gas zwischen den Platten der Zellen bei großer Stromdichte sehr stark ist, wodurch der Widerstand der Lösung vermehrt erscheint. Folgende Tabelle gibt die Abhängigkeit zwischen Widerstand der Lösung und Stromdichte.

Stromdichte Amp. pro cm ²	Widerstand Ohm pro cm ²	Widerstand der Haut Ohm pro cm ²
1,43	3,95	4,1
1,0	3,95	5,1
0,8	3,75	7,7
0,3	3,52	9,5
0,2	3,2	12,5
0,12	2,8	19,6
0,06	3,0	18,8

Wenn man in erster Annäherung diese Charakteristiken als geradlinig betrachtet, mit einem Schnittpunkte in der Spannungsachse bei $E = 4$ Volt, so kann man den Gesamtwiderstand der Zelle für verschiedene Stromdichte berechnen. Es ergibt sich daraus, daß die Widerstände in der dritten Reihe der Tabelle übig bleiben. Diese müssen wir als Widerstände der auf der Oberfläche des Aluminiums vorhandenen Haut betrachten. Die Werte in der Tabelle sind allerdings nicht sehr genau, weil der Widerstand der Flüssigkeit in der Zelle von der Geschwindigkeit des Schaukelns abhängig ist. Es wurde aber immer versucht, diese Geschwindigkeit so konstant wie möglich zu halten. Aus dem regelmäßigen Verlauf der Charakteristiken können wir schließen, daß diese Geschwindigkeit auch ziemlich konstant geblieben war. Wir haben hier sicherlich einen direkten Beweis der Anwesenheit einer Haut, die natürlich eine bedeutende Rolle bei den Vorgängen im dritten Quadranten der dynamischen Charakteristiken spielen muß. Ähnliche Resultate wurden mit der 2 proz. Lösung gewonnen, nur daß alle Widerstände entsprechend höher waren. Dies hat eine wichtige Bedeutung. Es zeigt nämlich, daß die Haut selbst wahrscheinlich fast nicht leitend ist, die Leitfähigkeit wird nur durch die in den Poren vorhandene Flüssigkeit bedingt, so daß sie natürlich besser ist für eine 10 proz. Lösung als für eine 2 proz. Lösung.

Bemerkenswert ist es, daß der Widerstand der Haut stark abhängig ist von der Stromdichte. Es muß eine starke Gasentwicklung an der Aluminiumoberfläche stattfinden, wodurch die größeren Stromdichten die Haut teilweise zerstören, und ihr Widerstand vermindert wird. Mit dieser Ansicht stimmt die Beobachtung, daß wenn man plötzlich von größerem zu

kleinerem Strom zurückgeht, der Anfangswiderstand bei dem kleineren Strom kleiner ist wie einige Minuten später, nachdem ein neues Gleichgewicht eingetreten ist.

Zufälligerweise kompensieren sich die entgegengesetzten Änderungen der Widerstände der Lösung und der Haut für eine Dicke der Lösung 9,82 mm. Wenn wir von dem Verlauf bei kleinen Stromstärken absehen, hat diese Schicht eine genau geradlinige Charakteristik.

7. Es war zu vermuten, daß eine mechanische Zerstörung oder Fortschaffung der Haut eine wesentliche Änderung in der Ventilwirkung hervorbringen mußte. Liegt die Gasschicht in den Poren der Haut, so war zu erwarten, daß Wegreibung der Haut mit einer weichen Substanz, wie Papier, die Ventilwirkung momentan zerstören würde. Liegt aber die Gasschicht zwischen dem Aluminium und der festen Haut, dann war zu erwarten, daß die Ventilwirkung nicht zerstört, sondern verbessert werden würde, weil der Widerstand im dritten Quadranten niedriger sein würde. In der Tat wurde infolge des Abreibens eine bedeutende Änderung beobachtet, sie verschwand aber so schnell nach dem Einschalten des Stromes, daß es zunächst unmöglich war, sie zu photographieren. Die Neubildung des Elektrodenzustandes, der die Ventilwirkung bedingt, erfolgt also ziemlich schnell.

Nun bietet aber gerade die Beobachtung dieser Neubildung, die Entstehungsgeschichte der Oberflächenschichten, das größte Interesse für den Aufbau einer Theorie der Zelle. Daher wurde ihr eine besondere Untersuchungsreihe gewidmet und eine spezielle Einrichtung getroffen, um die dynamischen Charakteristiken während der ganzen Entstehungsgeschichte auf einem langen Streifen lichtempfindlichen Papieres aufzunehmen.¹⁾

8. Die *Versuche* wurden mit Hilfe dieser Einrichtung in folgender Weise fortgesetzt:

Die Aluminiumplatte wurde zunächst mit weichem Papier gereinigt und heftig abgerieben. Es waren aber immer noch Interferenzfarben zu sehen, woraus man schließen kann, es sei

1) Der dazu benutzte, von Hrn. Institutsmechaniker Müller konstruierte Apparat ist in der Dissertation ausführlich beschrieben.

noch immer eine Haut vorhanden gewesen. Fig. 9a, b und c zeigen Aufnahmen, die sobald wie möglich nach dem Einschalten

gemacht wurden. Diese Aufnahmen erstreckten sich über ungefähr 40 Perioden, d. h. über eine Zeit von einer Sekunde. Die bedeutendste Änderung zeigt sich in den ersten Perioden.

In Fig. 9c sieht man, daß der Strom fast genau im Zeitpunkt des Maximums der negativen Spannung (d. h. für Alu-

Fig. 9 b.

Fig. 9 c.

minium negativ) geschlossen wurde. Im Diagramm IX sind die zugehörigen Charakteristiken konstruiert. Es fehlt natürlich ein Teil der ersten. I_a gilt für $t=0$. Für I_b ist $t=0,2$; für

I_c ist $t = 0,6$ sec, für I_a ist $t = 0,40$ sec. Nachher war keine bedeutende Änderung mehr bemerkbar.

Diagramm IX.

Diagramm X.

Die gestrichelte, fast gerade Linie *B* ist die Gleichstromcharakteristik. Man sieht, daß der Widerstand im dritten Quadranten am Anfang nicht viel von dem Widerstande bei Gleichstrom abweicht. Er wächst aber sehr schnell, bis Wechsel-

stromgleichgewicht erreicht wird. Kurve 1 des Diagramms X zeigt, wie sich der Maximalstrom (bei konstanter Spannungswelle) mit der Zeit ändert. Kurve 2 des Diagramms X zeigt dasselbe für die Zelle nach zweitägiger Stromunterbrechung. Der Effekt ist viel kleiner, aber derselbe Gleichgewichtszustand wird schließlich erreicht. Fig. 9 a, 9 b zeigen zwei Aufnahmen bei viel niedrigerer Spannung, d. h. 10 Volt statt 50 Volt. Bei Aufnahme (a) wurde der Stromkreis fast im Maximum der Spannung geschlossen; bei (b) aber drei Viertel einer Periode früher, so daß zuerst eine positive Halbwelle folgte. Man sieht, wie für die erste positive Halbwelle die Ventilwirkung viel schlechter war als nachher, und auch wie die erste negative Stromwelle viel kleiner ist, als bei Aufnahme (a). Die oberen Kurven des Diagramms X zeigen die Abhängigkeit des Maximalstromes von der Zeit in beiden Fällen. Die gestrichelte Kurve gilt für Aufnahme (b). Diese Kurven fallen fast zusammen, woraus man schließen kann, daß in einem gegebenen Moment der Zustand des Widerstandes im dritten Quadranten nur bedingt ist durch die Anzahl der vorhergegangenen positiven Halbwellen. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis. Es beweist, daß wir zuerst eine sehr dünne Haut mit niedrigem Widerstande haben. Nach einer positiven Welle aber ist diese Haut von der Oberfläche durch eine Gasschicht getrennt. Diese Schicht wächst in ihrer Dicke, bis das Gas ebenso schnell wegdiffundiert, wie es gebildet wird.

Die Oberfläche des Aluminiums wurde jetzt mit Schmirgelpapier abgerieben und mit Wasser gereinigt. Zuerst wurde dann keine Ventilwirkung beobachtet. Nach 10 sec aber war sie schon bemerkbar, und nach 15 Minuten bedeutend. Die Änderung ging allmählich durch mehr als 30 Minuten hindurch weiter, und endlich wurde als Gleichgewicht der gewöhnliche Zustand erreicht. Diagramm XI zeigt die Charakteristiken, Nr. 216, gleich nach Eintauchen aufgenommen, ist nicht sehr verschieden von der Charakteristik einer Lösung von H_2SO_4 mit Platinelektroden.¹⁾ Sie ist fast symmetrisch, zeigt aber natürlich Phasenverschiebung oder Kapazitätswirkung. Nr. 217

1) Solche wurden im unterzeichneten Institute von Hrn. Dr. Reichinstein aufgenommen.

ist nach 10 Sekunden aufgenommen und zeigt große Kapazitätswirkung (d. h. dünne Gasschicht) im ersten und zweiten Quadranten, aber Durchbrechen im dritten Quadranten. Nach 15 Minuten (Nr. 218) ist die Gasschicht so dick, daß fast kein Durchbrechen mehr stattfindet, und nach 30 Minuten (gestrichelte Kurve) haben wir fast reine Kapazitätswirkung und

Diagramm XI.

sehr wenig Wattkomponente des Stromes, was aus der kleinen Neigung der elliptischen Kurven ersichtlich ist. Diese Aufnahme wurde mit einer 2 proz. Lösung gemacht. Die Ergebnisse für eine 10 proz. Lösung waren sehr ähnlich.

Die Aluminiumplatte wurde dann mit einem scharfen Stück Glas an einigen Stellen abgekratzt. Der Vorgang geht

jetzt viel schneller vor sich und schon nach einigen Sekunden ist ein Gleichgewichtszustand nahezu erreicht.

$T = 0.1 \text{ sec.}$

Fig. 10 a.

$T = 0.5 \text{ sec.}$

Fig. 10 b.

Fig. 10 zeigt ausgewählte Stücke einer 3 m langen Aufnahme bei einer so niedrigen Spannung, daß wir fast innerhalb des Bereiches von reiner Kapazitätswirkung unter gewöhnlichen Umständen sind.

Die Kurve VIa des Diagramms XII ist die Charakteristik für $t = 0,25$. Der irreguläre Verlauf ist wahrscheinlich zu erklären durch die unregelmäßige Beschaffenheit der Ober-

$T = 1.5 \text{ sec.}$

Fig. 10 c.

Diagramm XII.

fläche. Merkwürdig ist es aber, daß die Kurve im dritten Quadranten eine Schleife bildet. Nach der unten mitzuteilenden Theorie ist dies als ein Beweis der Anwesenheit eines

dünnen Gashäutchen gleich zu Anfang anzusehen. Kurve VI b für $t = 0,4$ zeigt eine bedeutende Änderung im letzten Quadranten. Sie bildet ebenfalls im dritten Quadranten eine Schleife. Kurve VI c für $t = 1,6$ zeigt sehr wenig Leitfähigkeit im ersten Quadranten, und so wenig Durchbrechen im dritten, daß man nicht sagen kann, ob sie eine Schleife bildet oder nicht.

9. Wir sind jetzt imstande die Schulzesche Theorie so zu erweitern, daß sie auch das durch die dynamischen Charakteristiken ausgedrückte Verhalten der Zellen erklärt. Die Annahme der Anwesenheit einer Haut ist auch durch meine Versuche bestätigt. Im Gegensatz zu Schulze ist aber aus den vorhergehenden Versuchen über die Entstehung der Haut zu folgern, daß die Gasschicht nicht in den Poren der Haut gelagert ist, sondern zwischen der Haut und dem Aluminium eingeschlossen sein muß. In den Poren der Haut befindet sich vielmehr die Lösung selbst, weil, wie wir sahen, ihr Widerstand mit zunehmender Konzentration abnimmt, der Leitfähigkeit der Lösung entsprechend.

Somit formulieren wir in Erweiterung der Schulzeschen

Fig. 11.

Annahmen folgende Theorie der Aluminiumzelle: Bei einem Stromdurchgang, der Al positiv macht, überzieht sich das Aluminium mit einer Gasschicht (im wesentlichen Sauerstoff), die weiterhin von einer schleimigen Haut aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ überspannt und stabil gemacht wird. Da eine reine Aluminiumfläche in Berührung mit Sauerstoff wohl kaum existieren kann, so ist die hintere Grenzfläche der Gas-

haut vermutlich nicht reines Aluminium, sondern eine Schicht von Al_2O_3 (vgl. die schematische Darstellung in Fig. 11).

Wir behaupten, daß die Annahme dieser Struktur der Aluminiumoberfläche die beschriebenen Tatsachen einwandfrei erklärt. Wie das im einzelnen der Fall ist, soll jetzt diskutiert werden.

Zunächst zeigen die Versuche, daß auch im ersten Quadranten immer eine geringe, aber doch merkbare Leit-

fähigkeit vorhanden ist. Wir müssen daher annehmen, daß die Haut 3 stets an einigen Stellen mit der Haut 1 in Berührung ist. Diese Berührung ist wohl als eine fortwährend und rasch zwischen verschiedenen Stellen wechselnde zu denken. Denn der an einer Berührungsstelle übergehende Strom dürfte wohl alsbald durch Gasbildung die Berührung wieder aufheben. Es werden aber sofort wieder neue Stellen zur Berührung kommen; teils vielleicht dadurch, daß an einzelnen Stellen besonders lebhafte Diffusion des Gases erfolgt, teils verursacht durch die großen elektrostatischen Drucke, denen die Gashaut ausgesetzt ist. Für eine derartige Wirkung des elektrostatischen Druckes spricht die von Schulze beschriebene Tatsache, daß bei genügend hoher Spannung die Sperrfähigkeit der Zelle verschwindet. Das besagt im Sinne der hier vertretenen Anschauung, daß unter dem Einfluß des überhandnehmenden elektrostatischen Druckes die Gasschicht 2 schließlich zerstört wird, und eine allgemeine Berührung von Haut 3 mit Haut 1 einsetzt. Indessen könnte dieses Verhalten auch durch eine Ionisation der Gasstrecke verursacht sein, die bei ganz hohem Potentialgefälle und sehr dünner Schicht auch dann auftreten könnte, wenn das Al positiv ist. Über die Gasentladungen unter solchen Bedingungen ist noch zu wenig bekannt, als daß man eine Entscheidung treffen könnte.

Um zu erklären, warum der Widerstand der Zelle klein wird, wenn das Aluminium negativ ist, übertragen wir auf den vorliegenden Fall die von den Gasentladungen her geläufige Tatsache, daß Elektronen aus einer Metallkathode bei sehr viel kleineren Spannungen austreten, wie aus einer Flüssigkeit. Noch leichter geschieht das aus Metalloxyden, wie Wehnelt gezeigt hat, namentlich wenn die Temperatur erhöht wird.

Nun mag wohl der Übergangswiderstand der Haut 1 stets beim Stromdurchgang eine Temperaturerhöhung bedingen, so daß hierdurch vielleicht die an sich vorhandene einseitige Wirkung der Aluminiumkathode noch verstärkt würde. Auch Schulze hat schon die Eigenschaft der Metallkathoden, Elektronen leicht austreten zu lassen, in seiner Theorie zur Erklärung der Einseitigkeit herangezogen. Er hat auch schon bemerkt, daß das Potentialgefälle, wenn Aluminium negativ ist, von

einer Größenordnung ist, die nach J. J. Thomson zum Freimachen negativer Elektronen aus dem Metall hinreicht, und auch von der Größenordnung der von Earhart und Hobbs¹⁾ gefundenen Werte des Potentialgefälles bei Entladungen zwischen Metallen bei sehr kleinen Abständen. Bis eine Gasstrecke vollkommen ionisiert wird, braucht es bekanntlich eine gewisse Zeit. Wir haben also nach unserer Anschauung im dritten Quadranten Entladeverzug zu erwarten, was durch die Schleifenbildung der Kurven deutlich zum Ausdruck kommt.

Die Gasschicht ist vermutlich nicht überall von derselben Dicke. Wir haben es vielmehr mit einer ganzen Menge von parallel geschalteten Gasstrecken von verschiedenen Dicken zu tun.

Die Charakteristik einer Gasentladungsstrecke ist schematisch in Fig. 12 dargestellt. Falls sich die Vorgänge auf dem steigenden Aste 0—1 abspielen, also im Gebiete der stillen Entladung, so ist die Parallelschaltung der einzelnen Gasstrecken ohne weiteres möglich, und es werden mit zunehmender Spannung stets neue Parallelzweige an der Entladung teilnehmen. Anders, wenn die Entladung der einzelnen Gasstrecken sich im fallenden Aste 1—2, dem Glimmstromgebiete, abspielt. Alsdann wäre eine Parallelschaltung mehrerer Gasstrecken instabil, wenn nicht jeder einzelnen Strecke ein Widerstand vor-

Fig. 12.

geschaltet wird. Einen solchen Widerstand aber besitzt jede Strecke in den Häuten 1 und 3, zwischen die sie eingeschlossen ist. Daher steht nichts im Wege, den Stromübergang in Gestalt eines Glimmstromes anzunehmen. Im übrigen weiß man über den Verlauf der Charakteristik bei so überaus geringen Schichtdicken noch so gut wie gar nichts, und kann diese ganze Überlegung nur auf Analogieschlüsse mit bekannten Gasentladungscharakteristiken gründen. Das Resultat aber ist in jedem Falle dasselbe.

1) R. F. Earhart u. W. H. Hobbs, l. c.

Bei einer bestimmten Spannung werden also nach dieser Vorstellung alle Gasstrecken unterhalb einer gewissen Dicke ionisiert und bleiben bei abnehmender Spannung in diesem Zustande, bis relativ niedrige Spannungen erreicht sind. So erklärt sich die oben gefundene Tatsache, daß der Widerstand im dritten Quadranten für größere Spannungen kleiner ist, weil eben mehr ionisierte Gasschichten in Betracht kommen. Bei abnehmender Spannung schreitet die Ionisation der Gasstrecken natürlich nicht fort; die schon ionisierten Strecken bleiben aber leitend und der Widerstand der Zelle setzt sich zusammen aus ihrem Widerstand zuzüglich dem Flüssigkeitswiderstande und dem Widerstande der vor die ionisierten Gasstrecken geschalteten Häute 1 und 3. Der geradlinige Verlauf der Kurven bei sinkender Spannung bedeutet, daß dieser Zustand konstant bleibt, bis endlich die Gasstrecken wieder rasch nichtleitend werden und eine entsprechende Kapazitätswirkung eintritt. Diese Wirkung erkennt man aus dem Verlauf im vierten Quadranten.

Auch die Abhängigkeit von der Frequenz ist jetzt zu erklären. Der Widerstand bei 100 Perioden im dritten Quadranten weicht mehr vom Gleichstromwiderstand ab, als bei 40 Perioden, aber in beiden Fällen ist die Abhängigkeit der Maximalspannung ähnlich. Das erklärt sich daraus, daß die in einer Gasstrecke erzielte Ionisation zu ihrer Ausbildung Zeit braucht, so daß sie relativ um so kleiner ausfällt, je kürzer die ionisierende Spannung abgelegt bleibt.

Der eigentlich aktive, d. h. für die Ventil- und Kapazitätswirkung der Aluminiumzelle verantwortliche Teil derselben ist nach unserer Auffassung die zwischen die Haut 3 aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Haut 1 aus Al_2O_3 eingeschlossene Gasschicht. Dieselbe wird durch die Haut 3 aufrecht erhalten, diffundiert langsam durch sie und wird stets wieder durch die im ersten Quadranten vorhandene schwache Leitfähigkeit ergänzt. Wegen ihrer geringen Leitfähigkeit wirkt die Haut 3 wie ein Vorschaltwiderstand, was im dritten Quadranten eine Verminderung der Ventilwirkung bedeutet. Reibt man daher die Haut 3 mechanisch weg, wie es bei den Versuchen p. 1012 geschah, so muß die Ventilwirkung eine Verbesserung erfahren, da dann stets nur eine frischgebildete neue und daher relativ dünne Haut

als Vorschaltwiderstand wirksam wird. Man würde sicherlich bei einer $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ -Lösung eine viel bessere Ventilwirkung erhalten, wenn man eine Vorrichtung anbrächte, das Aluminium dauernd mit einer weichen Substanz abzureiben. Auch die Verbesserung der Ventilwirkung durch das Schaukeln dürfte durch eine teilweise Auflösung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Haut zu erklären sein.

Nach der Beobachtung früherer Forscher soll die Zelle nach langem Betrieb ihre Ventilwirkung allmählich verlieren. Dies ist bei meinen Versuchsbedingungen nicht zu erwarten und auch tatsächlich nie von mir beobachtet. Es läßt sich aber denken, daß unter gewöhnlichen Umständen allmählich eine Änderung in der Beschaffenheit der Lösung, namentlich in der Nähe der Aluminiumelektrode, eintritt, wodurch eine Ablösung der äußeren schützenden Haut stattfindet.

Innerhalb des Bereiches von niedrigen Spannungen führt unsere Auffassung dazu, die Zelle schematisch durch eine Kombination von Kapazitäten und Widerständen anzusehen, wie sie in Fig. 13 dargestellt ist.

L ist der Flüssigkeitswiderstand, F die Kapazität der festen Haut 3, r deren Widerstand, G die größere Kapazität der

Fig. 13.

Gasschicht 2 und R ihr hoher Widerstand. Die p. 991 erwähnten Schulzeschen Berechnungen der Sperrfähigkeit sind auf Kapazitätsmessungen begründet, die wahrscheinlich innerhalb dieses Bereiches niedriger Spannungen ausgeführt wurden.

Daß die Kapazität F einen großen Einfluß auf seine mit der Brückenmethode erhaltenen Werte von C habe, will ich nicht behaupten, weil F wahrscheinlich klein ist relativ zu G , und der Widerstand auch klein ist relativ zu R . Der Widerstand r dagegen kann einen bedeutenden Einfluß auf seine Messungen von R haben.

Das Dielektrikum in G ist nach unserer Auffassung teilweise Sauerstoff und teilweise das Al_2O_3 . Es erklärt sich daraus die von Schulze gefundene Tatsache, daß die Sperrfähigkeit sich von Metall zu Metall ändert, obgleich sie unabhängig von der Beschaffenheit der Lösung ist.

Der Einfluß der Änderung der Wellenform (vgl. Diagramm I, Kurven 103—108) ist folgenderweise zu erklären. Für die

gestrichelten Kurven war die Wellenform der Spannung so deformiert, daß die Periode der hohen Spannung relativ länger dauerte, was man aus den entsprechenden Aufnahmen Fig. 3 erkennt. Der große und langdauernde Strom im dritten Quadranten zerstört nun teilweise die schützende äußere Haut 3, wodurch auch die Gasschicht dünner wird. Die Kapazität G (vgl. Fig. 13) wird dabei größer, und der Widerstand R kleiner. Dementsprechend zeigen die gestrichelten Charakteristiken mehr Breite und mehr Neigung. Daß der Widerstand im dritten Quaranten nicht ebenfalls kleiner wird, ist nicht überraschend, weil die Entfernung zwischen den Elektroden in der Grissonschen Zelle so groß ist, daß der Widerstand der äußeren Haut 3 nur einen kleinen Teil des gesamten Widerstandes bildet.

Fig. 14.

Aus Diagramm II, Nr. 117 und 118 haben wir gesehen, daß der Widerstand direkt nach der Gleichstromformierung niedriger ist. Die Gasschicht direkt nach Formierung muß aber dicker sein, weil die Kapazitätswirkung für Nr. 117 kleiner ist als für Nr. 118. Daher haben wir eine bedeutende Zunahme der äußeren Haut in den ersten paar Minuten nach Formierung und Einschaltung anzunehmen. Dabei ist zu bedenken, daß die Elektroden der Grissonschen Zelle nicht in Bewegung waren, und daß daher die Bedingungen für die Bildung einer dicken Haut aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ günstig waren. Die Gleichstromversuche zeigten übrigens, daß die Schleimhaut nur gebildet wurde, wenn Aluminium negativ war, d. h. wenn $(\text{NH}_4)_3$ -Ionen sich in der Nähe des Aluminiums befanden. Dies ist ein Beweis, daß die äußere Haut aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ besteht.

Wenn die Zelle im dritten Quadranten arbeitet, ist die zweite, bei meinen Versuchen aus Platin bestehende Elektrode positiv. Es muß also in ihr noch die Zersetzungsspannung des Wassers herrschen, wenn die Zelle funktionieren soll. Würde man statt des Platin palladiniertes Palladium ver-

wenden, bei dem diese Zersetzungsspannung nicht in Betracht kommt, so ließe sich schon bei niedrigeren Spannungen Ventilwirkung erwarten, namentlich wenn man gleichzeitig die Haut 3 durch Reibung wegschaffen würde. Qualitative Versuche zeigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

Es liegt jetzt nahe, diese Untersuchungen für andere Lösungen, sowie auch für andere Metalle fortzusetzen. Auch ist der Einfluß einer unsymmetrischen Spannung, wie sie im Betrieb immer vorkommt, noch nicht festgestellt; ebenso verdienen die Vorgänge im ersten Quadranten¹⁾ noch ein eingehenderes Studium. Einige von diesen Fragen hoffe ich in der Zukunft zu erledigen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die dynamischen Charakteristiken für Aluminiumgleichrichterzellen mit $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ -Lösungen, sowie für die gewöhnliche Grissonsche Zelle in Abhängigkeit von Spannung, Frequenz, Kurvenform usw. des verwendeten Wechselstromes festgestellt.

2. Die statischen Charakteristiken derselben Zellen wurden für den Fall ermittelt, daß Aluminium negativ ist.

3. Die dynamischen Charakteristiken der Zellen wurden für den Ausbildungszustand der Ventilwirkung aufgenommen und dadurch die Entstehungsgeschichte der die Ventilwirkung bedingenden Zustände aufgeklärt.

1) Nachdem meine Arbeit abgeschlossen war, erschien in den „Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 44. Nr. 14. March 1909“ eine Mitteilung von Morse und Shuddemagen über „The Properties of an Aluminium Anode“. In dieser Arbeit haben die Verfasser mit einer ballistischen Methode die Vorgänge im ersten Quadranten studiert, und eine Reihe sehr interessanter Versuche und Ergebnisse mitgeteilt. Sie haben selbst keine Theorie der Wirkung der Zelle gegeben. Man könnte aber aus ihren Versuchen vielleicht schließen, daß die Kapazität abhängig von der Frequenz ist. Bei meinen Versuchen bei 40 und 100 Perioden pro Sekunde war eine solche Abhängigkeit nicht zu bemerken. Um diese Frage zu entscheiden, sind Wechselstromversuche über ein größeres Gebiet der Frequenzänderung zu erstrecken. Für die Schulzesche Theorie und meine Erweiterung derselben bedeutet im übrigen diese mögliche Abhängigkeit der Kapazität von der Frequenz keinerlei Widerspruch.

4. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse wurde die Schulzesche Theorie der Gleichrichterzelle erweitert und die Wirkung der Zelle auf das Auftreten einer auf der Aluminiumoberfläche gebildeten Gasschicht zurückgeführt, *die zwischen der oxydierten Aluminiumoberfläche und einer für die untersuchte Lösung aus $Al(OH_3)$ bestehenden schleimigen Haut eingebettet ist.*

5. Diese Haut erklärt ohne weiteres die Kapazitätswirkung der Zelle. Die Ventilwirkung erklärt sich aus dem Leitendwerden der Gasschicht unter dem Einfluß der aus der Aluminiumoxydkathode austretenden Elektronen.

6. Der bei diesem Gasentladungsphänomen zu erwartende Entladeverzug erklärt einwandsfrei die Schleifenbildung der dynamischen Charakteristiken, die Abhängigkeit ihres Verlaufes von Spannung, Frequenz und Wellenform, darunter die Tatsache, daß mit zunehmender Frequenz die Ventilwirkung mehr und mehr ab-, die Kapazitätswirkung zunimmt.

7. Die vor die Gasschicht gelagerte Schleimhaut übt auf die Vorgänge im dritten Quadranten einen großen Einfluß aus. Entfernung der Haut durch Reiben oder Schütteln verbessert die Ventilwirkung.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Herm. Th. Simon meinen besten Dank auszusprechen, der mir die Anregung zu der Arbeit und dauernde Unterstützung bei ihrer Durchführung gegeben hat. Auch Hrn. Assistenten Busch bin ich für manchen Rat Dank schuldig.

Göttingen, Institut für angew. Elektrizität, Juni 1909.

(Eingegangen 6. November 1909.)