

Wirkung des Kalkes der Lösung des Eisenoxydes in der Essigsäure entgegenwirkte.

Aus diesen Versuchen ist wohl zu schließen, daß bei entsprechender Einwirkung des Kalkhydrates auf Rost eine gewisse Menge des Eisenoxyds aus demselben in eine gewissermaßen aufgeschlossene Verbindung, also in ein Kalkhydroferrit, übergeht.

Die Anschauung Michaelis', daß die Entrostung des Eisens auf diese Bildung von Kalkhydroferrit zurückzuführen ist, trifft allerdings nicht im vollsten Maße zu, indem nur ein Teil des Eisenoxyds in dieser Weise gebunden wird, kommt aber entschieden, wie ich glaube, der Wahrheit am nächsten. Der Kalk wirkt zersetzend auf alle im Rost enthaltenen salzartigen Verbindungen, indem er die sauren Bestandteile derselben bindet. Als eine solche Verbindung ist aber auch das stets in gewissen Mengen vorhandene Eisenoxyduloxyd zu betrachten. Der Kalk zersetzt dasselbe und bildet mit dem Eisenoxyd ein Calciumhydroferrit. Zum mindesten geht dieses Eisenoxyd gewiß in diese aufgeschlossene, durch kalische Zuckerlösung sich lösende Form über. Auch die basischen Kalksilicate, die sich beim Anmischen und Erhärten des Zementes bilden, können auf das Eisenoxyd des Rostes infolge dessen saurer Natur bindend und abschließend einwirken. Es ist also mit Sicherheit oder zumindest mit sehr großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß im Sinne der Anschauungen von Michaelis wenigstens ein Teil des Eisenoxyds im Rost zu einem Kalkhydroferrit gebunden wird; da die vorhandenen, mehrfach angeführten sauren Bestandteile des Rostes ebenfalls vom Kalk gebunden werden, so wird dadurch eine völlige Lockerung und Loslösung der fest zusammenhängenden Rostschicht bewirkt. Vielleicht sind im Eisenbeton selbst der entstehende Druck und andere Momente begünstigend auf diese zweifellos partielle Bindung des Eisenoxyds, so daß unter diesen Umständen sich noch größere Mengen des Ferrits, als dem Eisenoxyduloxyd entsprechen, bilden. [A. 112.]

Widerstandsmaterial mit variablem Temperaturkoeffizienten.

Von Dr. HEINRICH KÖRBER, Linz a. Donau.

(Eingeg. d. 1.5. 1911.)

Als elektrische Widerstände finden heute Metallwiderstände, so z. B. aus Eisen, Platin, Manganin, Nickel, Kruppin und anderen Legierungen ausschließliche Verwendung. Alle diese Materialien haben bis auf Manganin, das einen sehr geringen negativen Temperaturkoeffizienten hat, einen positiven Temperaturkoeffizienten und dienen als Drosselwiderstände und Heizkörper. Widerstände mit negativem Temperaturkoeffizienten, die einer dauernden Erwärmung bis 500° ohne Änderung des Charakters ausgesetzt werden können, sind bis heute unbekannt. Die Nachteile der oben angeführten und zu Widerständen verwendeten Materialien bestehen einerseits in ihrer großen Raumbeanspruchung, andererseits in der chemischen Veränderung, der Oxydation, die dieselben beim Durchgang des

elektrischen Stromes erleiden. Es tritt nach einiger Zeit beim Gebrauch ein Brüchigwerden der Widerstände ein. Insbesondere zeigt sich dieser Übelstand bei allen Heizkörpersystemen, bei denen Drahtwiderstände Verwendung finden. Durch die chemische Veränderung ist die nach einiger Zeit auftretende größere Stromaufnahme, und dadurch die unökonomische Wirkung der Widerstände, d. i. der Heizkörper, bedingt. Von allen jetzt im Gebrauch befindlichen Widerständen, die auch zu Heizwecken dienen, wie: Freidrahtöfen, Heizkörper mit isolierten Leitern, leuchtenden Heizkörpern, weichen die von Parvillié frères, Paris, hergestellten metallkeramischen Widerstände vollständig ab. Da gerade dieser Art Widerstände ebenso wie den später näher beschriebenen eine Kombination von Leitern und Nichtleitern, die auf chemischem Wege erreicht wird, zugrunde liegt, so möchte ich etwas näher darauf eingehen. Das Verfahren, das Parvillié frères anwenden, ist ungefähr folgendes: Nickel wird mit Quarz, Kaolin unter Zugabe von Flußmitteln zur Verhütung der Oxydation des Metalles bei hoher Temperatur geschmolzen, und die erhaltene Masse durch hydraulischen Druck in Platten oder Stäbchen gepreßt. Die Enden der Stäbe werden mit Messinghülsen versehen und zwischen Klemmen gespannt. Die aus solchen Widerständen hergestellten Heizkörper ermöglichen zwar anfangs ein rasches, scharfes Hochheizen, nach kurzer Zeit jedoch läßt die Wärmeabgabe nach, bzw. die Widerstände schmelzen durch. Der Grund, warum dieses Material von so kurzer Lebensdauer ist, liegt in zwei Ursachen: 1. In der Verwendung eines unedlen Metalles, 2. in den schlechten Kontakten. Das angewendete Nickel oxydiert sich nämlich nach kurzer Zeit beim Durchgang des elektrischen Stromes zu Nickeloxyd, das leitungsunfähig ist und an den Stellen, wo diese Oxydation rascher eintritt, findet ein Schmelzen, und damit ein Unbrauchbarwerden der Widerstände statt. Was nun die Kontakte betrifft, so reichert zwar Parvillié, um die Funkenbildung an den Kontakten zu vermeiden, die Enden desselben mit Metallpulver, d. i. in diesem Falle Nickel, an. Durch das Einklemmen der Widerstände in Metallklemmen ergibt sich notwendigerweise ein Übergangswiderstand zwischen Klemme und Widerstand und kommt durch starkes Erwärmen zum Ausdruck. Durch die Anreicherung mit unedlem Metall, dem Nickel, erzielt er keinen Vorteil, da ja auch hier Oxydation und notwendigerweise ein Durchschmelzen der Kontaktstellen eintritt.

Aus langwierigen Versuchen hat sich ergeben, daß die Hauptbedingungen für ein Widerstandsmaterial, daß bei hohen Temperaturen 600° konstant sein soll, die Verwendung eines Edelmetalles, sowie vollkommen einwandfreie Kontakte sind. Die neuen Widerstände mit variablen Temperaturkoeffizienten enthalten nun als Hauptleiter ein Edelmetall, in diesem Falle Silber. Die Schwierigkeit bestand nun darin, dieses Metall in der nötigen Menge an die noch zuzusetzenden Metalloxyde, die den Charakter des Widerstandsmaterials bedingen, zu binden.

Zu diesem Zwecke wurde metallisches Aluminium bzw. Magnesium in Anwendung gebracht. Das Herstellungsverfahren, das durch Patente geschützt ist, besteht in folgendem: Ein Edelmetall,

z. B. Silber, Gold oder Platin in Pulverform wird mit einem flüssigen Silicate, z. B. Kali- oder Natronwasserglas unter Zusatz einer Manganverbindung und Aluminium gemischt, und die erhaltene Masse in einem Schmelztiegel bei ca. 1000° gebrannt. Das erhaltene Produkt wird sodann von etwa nicht verbrannten Aluminiumteilen befreit, mit einem Bindemittel zu einer formbaren Masse verarbeitet und in Formen gepreßt.

Beispiel der Zusammensetzung eines Widerstandskörpers mit negativem Temperaturkoeffizienten:

7—8 T. Silber, 8—10 T. Kali- oder Natronwasserglas, 4 T. Mangansuperoxyd und 0,5 T. Aluminium.

Beispiel der Zusammensetzung eines Widerstandskörpers mit positivem Temperaturkoeffizienten:

10 T. Silber, 0,2—0,5 T. Mangansuperoxyd, 10 T. Kali- oder Natronwasserglas, 1—2 T. Aluminium.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt ist, ist die Anwendung der Edelmetalle Bedingung, da dieselben infolge ihrer besseren Leitungsfähigkeit und ihrer geringen Affinität zum Sauerstoff gegenüber den Schwermetallen die Erzeugung einer höheren Temperatur im Widerstandskörper bewirken. Die Menge der beim Gemische angewendeten Manganverbindung bedingt den Charakter des hergestellten Widerstandskörpers. Der Widerstand zeigt bei Verwendung von größeren Mengen dieser Verbindung einen negativen, bei Verwendung kleinerer Mengen dagegen einen positiven Temperaturkoeffizienten. Diese spezielle Eigenschaft kommt nur den Verbindungen des Mangan zu und äußert sich in ganz prägnanter Weise. Der Umschlag vom positiven in den negativen Charakter erfolgt bei Gegenwart von 5% der Manganverbindung. Das Aluminium bzw. Magnesium ist zur Bindung der nötigen Menge des Edelmetalles notwendig, denn wird dasselbe in kleinerer Menge angewandt oder gar weggelassen, so scheidet sich beim Brennprozeß ein Teil des angewendeten Silbers, der bis zu 50% betragen kann, metallisch aus. Ein solcher Widerstand ist daher nicht brauchbar, da er zu wenig Edelmetall enthält und infolgedessen beim Durchgang des elektrischen Stromes in kurzer Zeit durchbrennt, d. h. schmilzt.

Der Reaktionsprozeß, der exothermer Natur ist, beweist also, daß Aluminium zur Bindung von Silber nötig ist. Das angewendete und nach dem Brennen in Aluminiumoxyd umgewandelte Aluminium bildet ferner auch ein Widerstandsmaterial. Dies ist daran erkennbar, daß mit zunehmendem Aluminiumgehalt des Widerstandsmaterials dessen Ohmwert sich erhöht. Wie schon im vorhergehenden erwähnt wurde, bilden vollkommen einwandfreie Kontakte einen wesentlichen Faktor bei den Widerständen.

Zu diesem Zwecke werden die Kontakte, wie folgt, gebildet: Die Widerstandsmasse wird in eine Form gebracht und an jenen Stellen, welche die Kontakte bilden sollen, wird eine Masse angewendet, welche aus der Widerstandsmasse und einem Edelmetallpulver hergestellt worden ist. In diese edelmetallreichere Schicht werden die Edelmetalleiter, zu welchen sich Silberdraht empfiehlt, eingelegt, und zwar so, daß das in die Masse reichende Ende des

Silberdrahtes gänzlich von der edelmetallreicheren Schicht umgeben ist. Die edelmetallreichere Kontaktmasse wird sodann mit der Widerstandsmasse bedeckt bzw. in dieselbe eingeschlossen. Durch die Wahl von Edelmetallen für die erwähnte Schichte und Leiter wird im Gegensatz zur Verwendung anderer Metalle eine Oxydation an dieser Stelle, sowie eine Erwärmung vermieden, die zur Deformation führen würde, durch Einbetten im Gegensatz zum Einklemmen und Anlöten der Kontakte eine Änderung des Temperaturkoeffizienten des derartige Kontakte besitzenden Widerstandes vermieden.

Durch Versuche wurde nämlich festgestellt, daß ein Widerstandskörper mit negativem Temperaturkoeffizienten, bei dem die Kontakte durch Lötung und nachherige Galvanisierung gebildet waren, bei der Erwärmung von 20° auf 300° seinen Wert von 2,65 auf 3,7 Ohm änderte, also positiv geworden war. Dies ist ein deutlicher Beweis, wie wichtig die Bildung der Kontakte ist.

Was nun die chemische Zusammensetzung des bei dem Brennprozeß entstandenen Produktes betrifft, so ist dasselbe als eine Art Metallglas zu bezeichnen. Im Gegensatz zu anderen Verfahren findet bei dem chemischen Vorgang kein Schmelzen statt. Die Masse, die aus Silber, einem flüssigen Silicat und Aluminium besteht, reagiert bei ca. 1000° im Schmelztiegel unter heller Rotglut und stellt nach dem Erkalten ein hellbraunes grobkörniges Pulver dar. Die Widerstände mit dem variablem Temperaturkoeffizienten dienen hauptsächlich als Ersatz für die heutigen Drahtwiderstände sowohl als Vorschaltwiderstände als auch zu Heizzwecken. Durch ihre große Kapazität (ein Widerstand von 100 mm Länge und quadratischem Querschnitt von 3—4 mm Seitenlänge führt 2 Amp.) einerseits, sowie durch ihre kleine Platzbeanspruchung und insbesondere durch ihre leichte Auswechselbarkeit andererseits dürften dieselben allen Anforderungen voll und ganz entsprechen. In bezug auf Festigkeit sind sie den jetzigen Drahtwiderständen gegen Stoß weit überlegen.

Verhalten der Widerstände beim Stromdurchgang.

Ein Probewiderstand mit positivem Widerstandskoeffizienten von den Dimensionen 100 × 6 × 6 Millimeter aus dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Material bestehend, wurde auf sein Verhalten bei Stromdurchgang untersucht. Die Widerstandsmessung des Probekörpers in kaltem Zustande mit Hilfe eines Siemenschen Universalgalvanometers vorgenommen, ergab 8,4 Ohm. Das Thermometer zeigte eine Raumtemperatur von 11,4°. Zum Versuch wurde Wechselstrom verwendet und die Versuchsanordnung nach dem in Fig. 1 dargestellten Schaltungsschema getroffen. Aus den gleichzeitigen Ablesungen von Strom und Spannung wurde der Widerstand des Probekörpers im betriebswarmen Zustande ermittelt. Als Stromzeiger kam ein Ferrarisinstrument, als Spannungszeiger ein Hitzdrahtinstrument zur Verwendung. Die aufgenommene Leistung wurde mit Hilfe eines in den Stromkreis geschalteten Siemenschen Präzisionswattmeters beobachtet. Durch allmähliches Zuschalten von Glühlampen wurde die Stromstärke nach Bedarf erhöht. Die Temperatur am Wider-

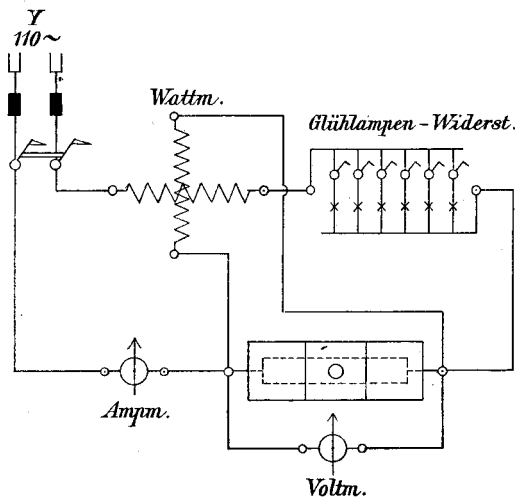


Fig. 1.

stande wurde mit einem Stickstoffthermometer (Meßbereich 400°) ermittelt. Um dieselbe möglichst genau bestimmen zu können, war der Probestab in

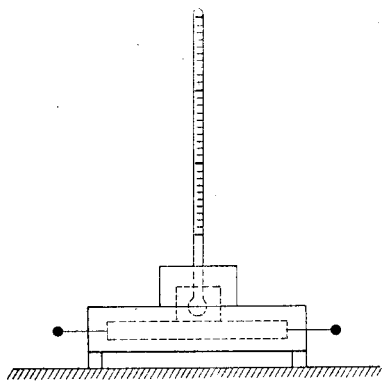


Fig. 2. Stickstoff-Thermometer 0—400° C.

einem mit Deckel versehenen Eternitkörper eingeschlossen. Das Thermometer konnte in den Deckel soweit eingesenkt werden, daß es mit der Queck-

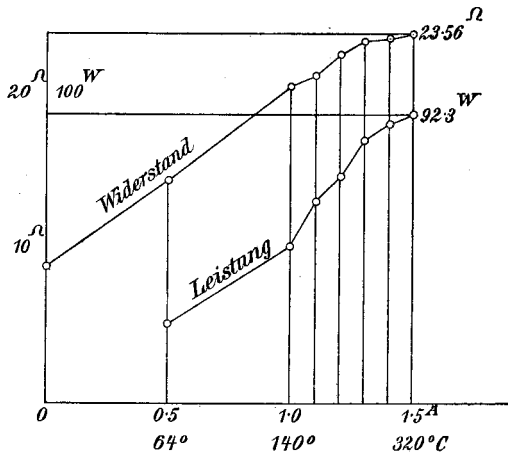


Fig. 3.

silberkugel gerade über dem Probestab zu stehen kam (Fig. 2). In Fig. 3 sind die beobachteten elektrischen Größen in einer Schaulinie dargestellt,

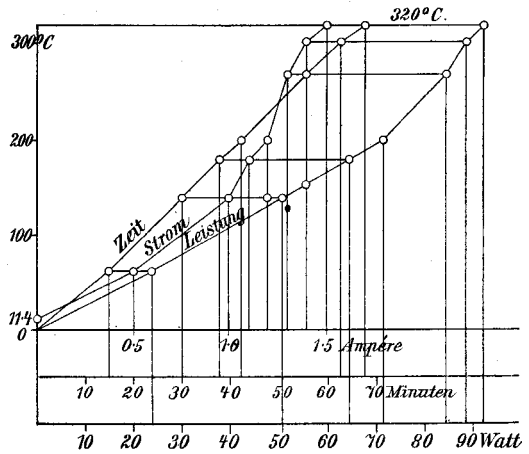


Fig. 4.

welche den Widerstand und die aufgenommene Leistung des Widerstandskörpers als Funktion der Stromstärke ausdrücken. Fig. 4 bringt die Abhän-

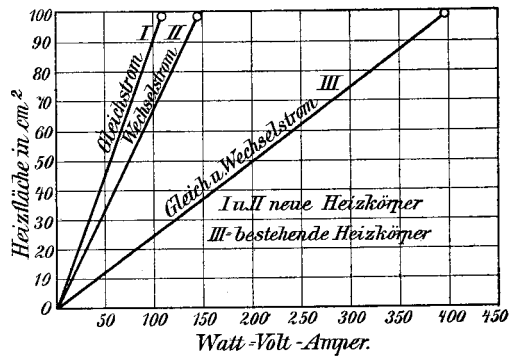


Fig. 5.

gigkeit der Stromstärke, der aufgenommenen Leistung resp. der notwendigen Zeit in Minuten, von der

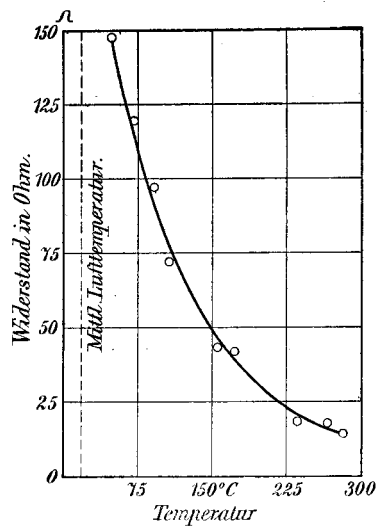


Fig. 6

mit dem Probekörper erreichten Temperatur zum Ausdruck.

Der untersuchte Probewiderstand zeigte nach

Erreichen einer Temperatur von 320° keine weitere nennenswerte Temperaturzunahme. Es zeigte sich ein ganz stetiges Anwachsen des Widerstandes, keineswegs eine Abnahme desselben.

Bezüglich der Verwendung der Widerstände mit positivem Temperaturkoeffizienten zu Heizzwecken gibt die Abbildung 5 in bezug auf Stromverbrauch einen Aufschluß. Bei dieser Vergleichsmessung ist ein Heizkörper der Firma Schindler, Bregenz, zugrunde gelegt. Die charakteristischen Eigenschaften des negativen Temperaturkoeffizienten kommen in Abbildung 6 und 7 zum Ausdruck.

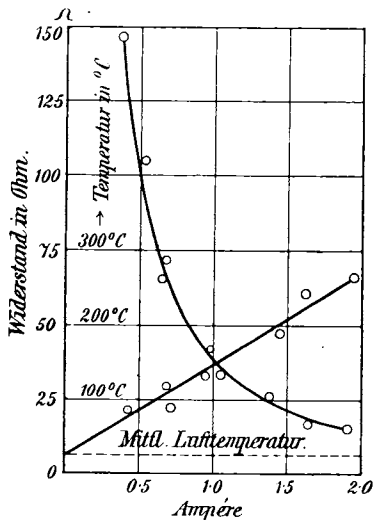


Fig. 7.

Der Ohmwert fällt bei einer Temperaturerhöhung von 0°—260° von 150 Ohm auf 20 Ohm. Der Spannungsabfall ist ein sehr langsamer und verläuft ohne Schwankungen.

An dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Dr. Michler der k. k. Staatsgewerbeschule in Linz meinen verbindlichsten Dank für seine liebenswürdige Unterstützung und die Benutzung seines elektrotechnischen Laboratoriums bei Ausführung der Versuche aus. [A. 82.]

Versuche über einige mechanische und thermische Einflüsse auf die Höhe der Wasser- und Extraktzahlenwerte des Malzes¹⁾.

Bericht aus dem Betriebslaboratorium der Malzfabrik Fritz Wolff-Erfurt.

Von Dr. A. WLOČKA.

Dr. Holzmann hat in einem Referat die zu einer einheitlichen Organisation sämtlicher im Brauereigewerbe angewendeten Untersuchungsmethoden einzuschlagenden Wege im allgemeinen erörtert. In der Natur der Sache liegt es nun, daß sich bei der in Aussicht stehenden Revision das Hauptinteresse dem in technischer und kaufmänni-

¹⁾ Vortr., gehalten auf der Hauptversammlung zu Stettin, am 9./6 1911; vgl. 1126.

soher Beziehung für die Brauindustrie wichtigsten Untersuchungsobjekt, dem Malz, zuwenden wird. Bekanntlich konnten weder durch frühere Vereinbarungen, noch durch die von 1907 die Differenzen bei den an verschiedenen Stationen ausgeführten Handelsmalzanalysen auf ein Niveau herabgedrückt werden, auf dem sich ein beiden Parteien gerecht werdender Handel basieren ließe. Eine Fehlergrenze von 0,8% nimmt einer Analyse jeden Wert nicht nur als exakte Untersuchungsmethode, sondern auch als gerecht kaufmännische Handelsgrundlage. Setzen wir z. B. den Fall, eine Malzfabrik, die ihren Gerstenbedarf unter größeren Geldopfern und nach zahlreichen Analysen so eingedeckt hat und auch rationell verarbeitet, daß sie mit ruhigem Gewissen mit einer Brauerei einen Abschluß von 10 000 Ztr. Malz a Ztr. 16,50 M bei 80% Kongreßmehl-Trockensubstanzausbeute ohne Fehlergrenze nach unten und bei 4½% Wasser tätigt, die vereinbarte Versuchsstation findet aber auf Grund ihrer Apparatur oder der Bewegungsfreiheit bei Ausführung der Analyse und sanktioniert durch eine Fehlergrenze von 0,8% nur 79,2% Extrakt im Kongreßmehl-Trockensubstanz, so werden auf Grund dieser Analyse der Malzfabrik nach bekannter Berechnung 0,16 M pro Ztr., also 32 M pro Waggon gekürzt. Bei konsequent so niedrigen Extraktbefunden, die, wie gesagt, durch äußere Umstände bedingt sein können und auch vorgekommen sind, werden der Malzfabrik durch die Station oder das Brauerei-Betriebslaboratorium bei 10 000 Ztr. Lieferung rund 1600 M entzogen, auf eine Produktion von 100 000 Ztr. wären es 16 000 M, die die Zinsen von 320 000 M oder von ungefähr ¼ bis ⅓ des Anlagekapitals repräsentieren. Im Interesse der Gerechtigkeit sind wir Chemiker also verpflichtet, die Verbesserung der Untersuchungsmethoden und damit die Reduktion der Fehlergrenzen energisch zu fördern. Sollte eine weitere Herabsetzung der Fehlergrenze praktisch nicht zu erreichen sein, so müßten wir zum wenigsten dahin wirken, daß bei zwei vorliegenden Analysen (Brauereilaboratorium und Versuchsstation einerseits, Mälzereilaboratorium andererseits), die innerhalb der normierten Fehlergrenze fallen, die Analyse des Malzfabrikchemikers genau so anerkannt wird, wie die der Brauerei oder Versuchsstation, und daß von beiden das Mittel in Rechnung gesetzt wird, um so die Fehlergrenze um die Hälfte zu reduzieren. Eine leistungsfähige Malzindustrie liegt im eigensten Interesse der Brauereien, und ist es m. E. kein unbilliges Verlangen, daß über Garantie gelieferter Extrakt auch vergütet wird, da ja heute, wo viele größere Landwirte (wenigstens in der Provinz Sachsen) vor dem Verkauf ihrer Gerste im Besitze von Analysen sind, für bessere Qualitäten auch durchgängig höhere Preise angelegt werden müssen. Bei entsprechender Vergütung für Überausbeuten, für die ja die Brauerei an Steuer u. a. m. spart, lassen sich dann auch die Interessen der Brauindustrie durch Einwirkung auf die Hebung des Gerstenbaues seitens der Malzfabriken viel wirksamer und freudiger fördern.

Die bei der Kongreßmalzanalyse möglichen Fehlerquellen hat Herr Prof. Windisch auf der letzten Oktobertagung eingehend besprochen. Seine dort gestellten Forderungen und Verbesserungs-