

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 565—572

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

15. November 1921, Nr. 91

## Aus der Industrie der elektrischen Isolierstoffe.

Von Dr. BÜLTEMANN, Dresden.

(Vortrag, gehalten am 1. Nov. 1921 in der Aula der Technischen Hochschule zu Dresden auf Veranlassung des Reichsbundes Deutscher Technik.)

(Eingeg. 5./9. 1921)

Wenn wir von Isolierstoffen der Elektrotechnik sprechen, so meinen wir damit Stoffe, die nicht befähigt sind, einen Weg für den sinnlich wahrnehmbaren elektrischen Strom zu bilden und somit das Gegenteil von denjenigen Materialien bedeuten, welche wir als Leiter der Elektrizität bezeichnen.

In den Konstruktionen, welche der Elektrotechniker für Maschinen, Apparate, Verteilungsnetze usw. ersonnen hat, befinden sich Isolierstoffe und Leiter zu einer technischen Einheit verbunden, wie dies die Gesetze der elektrischen Erscheinungen vorschreiben. Die elektrischen Kräfte entfalten oder verteilen sich auf Grund der Wechselwirkung dieser beiden Arten von Baustoffen, es kommt daher in hohem Maße auf deren Eigenschaften und Zuverlässigkeit an. Eine Verbesserung in der Qualität der isolierenden Stoffe hat einen Fortschritt in der Ausführung der elektrotechnischen Konstruktionen zur Folge.

Die Isolierstoffe sind in hohem Maße mitbestimmend für die Dauer der Betriebsfähigkeit elektrischer Anlagen. Wenn ein Apparat oder eine Maschine Störungen zeigt und schließlich versagt, so liegt es nur in den wenigsten Fällen am Leitungsmaterial, sondern fast immer daran, daß die Isolation Schaden gelitten hat. Würde es uns z. B. gelingen, die Ankerwicklungen derart mit Nichtleitern zu umhüllen, daß äußere und innere Einflüsse mechanischer, chemischer und elektrischer Natur der aus Faser und Bindemitteln bestehenden Isolation gegenüber dauernd wirkungslos bleiben, so würde die Brauchbarkeit eines Motors oder Generators um erhebliche Zeit hinaus verlängert.

Nichtleiter gibt es in allen Aggregatzuständen, sie sind vorhanden als Gase, wie z. B. Luft und Stickstoff, als Flüssigkeiten, wie mineralische und vegetabile Öle, und als feste Körper, wie rezente und fossile Harze und Asphalte, Paraffin, Schwefel, Ausschwitzungen wie Kautschuk und Guttapercha, und sehr viele andere Substanzen, die sich infolge ihrer hochisolierenden Eigenschaften mit anderen Körpern zu technisch verwertbaren Isolierstoffen verarbeiten lassen.

Die Bedingungen, welche die Technik je nach Art und Zweck ihrer Anlagen an die Isolierstoffe stellt, sind in hohem Maße vielseitig. Deshalb ist es ein großer Vorteil, daß uns für die Herstellung von technisch brauchbaren isolierenden Massen Ausgangsstoffe zur Verfügung stehen, welche die verschiedenartigsten mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften besitzen. Auf diese Weise können wir dahin streben, durch richtige Auswahl der Rohstoffe und sinngemäße Verarbeitung derselben dem Elektrotechniker Isoliermaterialien mit Eigenschaften zu liefern, wie er sie jeweilig braucht.

Daß es kein Dielectricum gibt, welches für alle vorkommenden Zwecke geeignet ist, liegt auf der Hand. Denn mit steinigen, spröden Produkten lassen sich keine Drähte umspinnen und keine stoß- und schlagsicheren Schalttafeln machen, ebenso wenig wie z. B. Zellstoffisoliertkörper sich dauernd im Freien halten. Es ist also geboten, daß man ein Isoliermittel nicht an der falschen Stelle verwendet. Dies passiert aber infolge der Fülle der angebotenen Nichtleiter oft genug, weil der konstruierende Ingenieur mitunter zu wenig von der Technologie der Isolierstoffe weiß, und man am Äußeren die Qualitäten der Dielectrica nicht erkennen kann.

Bei der Verarbeitung der Isolierstoffe ist natürlich auch der wirtschaftlichen Forderung zu genügen. Ist für einen bestimmten Zweck z. B. ein Isoliermaterial von mittlerer Isolationsfähigkeit vollständig ausreichend, so soll man in diesem Fall keine Masse von übermäßigem Isoliervermögen verwenden, sofern das erstere im Preise billiger ist. Dagegen kann es hier unter Umständen so sein, daß sich eine höhere Wärmefestigkeit als vorteilhaft erweist. Ein Ingenieur, welcher auf die wirtschaftlichen Fragen keine oder nicht genügend Rücksicht nimmt, befindet sich als Konstrukteur an der falschen Stelle. Denn es muß ihm gewärtig sein, daß er Wirtschaftspolitiker ist und auf dem Weltmarkt zu konkurrieren hat.

Von den einzelnen Gruppen der Isolierstoffe läßt sich hier keine erschöpfende Darstellung geben, weil die Zeit nicht ausreicht, jedoch sollen besonders wichtige Klassen hervorgehoben werden. Es sind dies Porzellan, Glas, gebrannte Specksteinprodukte, Preßkörper aus Mischungen von Faser, wie Asbest, und Zellstoff, mit Bakelit, fossilem Asphalt und hochschmelzenden Harzen; Papierkörper für Hochspannung, hergestellt durch Heißwicklung oder Heißpressung von Zellstofflagen mit Bakelit oder Schellack, gebrannte oder gehärtete oder hydraulisch abgegebundene, eventuell später erst isolierend gemachte Platten oder Formstücke; Hartgunmi- und Guttaperchafabrikate; Vulkanfaser; Galalith; Celluloid; Acetylcellulose; Preßspan; Lackkarton; Isolierrohr; Hartpapier; imprägnierte und ofenlackierte Gesteinsplatten; Glimmer- und Micanitprodukte; isolierende Gespinste aus Baumwolle, Jute, Seide, Papier; Kabel- und Drahtisolationen; Ausgußmassen; Transformatoren- und Schalteröle; isolierende Lacke der verschiedensten Art u. a.

Angew. Chemie 1921. Nr. 91.

Die Zahl der in der deutschen isoliertechnischen Industrie beschäftigten Arbeitskräfte beträgt mehr wie 60000, es handelt sich hier also um einen beachtenswerten Faktor im deutschen Wirtschaftsleben.

Die Beanspruchung der Isolierstoffe ist, wie bereits hervorgehoben wurde, ihrem Verwendungszweck entsprechend, eine ganz verschiedene. Teils ist es die Durchschlagsfestigkeit, welche besonders hoch zu sein hat, in anderen Fällen die Isolierfähigkeit. Für viele Fälle verlangt man eine hinreichende Feuer- und Wärmesicherheit und zugleich Widerstand gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen bei Vorhandensein einer mittleren Isolation. In mehr oder weniger hochfrequenten Wechselfeldern dürfen die Nichtleiter keine wesentlichen inneren sogenannten dielektrischen Verluste aufweisen. Unter anderen Umständen wieder wird Lichtbogenbeständigkeit verlangt, der Grad der Isolationsfähigkeit kann hier weniger wichtig erscheinen. Hochspannungsdielectrica haben oft in heißem Öl unangreifbar zu sein und sollen daneben sehr hohe Spannungen aushalten, wieder andere Isoliermassen müssen mittels Bohrer und Schneidwerkzeugen gut bearbeitbar sein oder sollen sonstige spezielle mechanische Eigenschaften wie Spinnbarkeit u. dgl. besitzen. Auch von den Isolierlacken verlangt man Eigenschaften, die ganz den Verwendungszwecken angepaßt sind, also je nachdem, ob sie z. B. für die Anfertigung von Emaillendraht benutzt werden oder zur Ankerimprägnierung oder zur Herstellung von isolierenden Gespinsten und Geweben für den verschiedenartigsten Gebrauch usw.

Wenn man die industriell hergestellten Isolierstoffe — denn die natürlichen spielen nur noch eine untergeordnete Rolle — einer genauen Prüfung auf ihre Zweckmäßigkeit und Betriebssicherheit hin unterwirft, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß wohl einige Gruppen gut technisch durchgebildet sind, aber der allergrößte Teil der Isolierstoffe noch wesentliche Mängel hat; in Fachkreisen ist dies durchaus kein Geheimnis. Man hat verschiedenfach versucht, diesen Zustand, z. B. durch Preisausschreibungen, zu ändern, ohne bisher allzuviel erreicht zu haben.

Die Mitschuld an diesen Übelständen dürfte dem Chemiker zu fallen, indem dieser sich nicht klar darüber ist, welche außerordentlich wichtigen Aufgaben hier für ihn vorliegen. Es ist schon früher, z. B. von amerikanischer Seite<sup>1)</sup> betont, daß von der Chemie auf diesem Gebiete weit mehr geleistet werden muß, als es bisher der Fall ist. Jedenfalls ist der Chemiker die berufene Persönlichkeit, um die Herstellung der Dielectrica zu verbessern. Man sollte eigentlich denken, daß dieses Gebiet Herren mit erfinderischer Phantasie in außerordentlicher Weise reizen müßte wegen der Vielseitigkeit der Möglichkeiten, zu neuartigen Stoffen zu gelangen. Die Mitarbeit des Chemikers hat in anderen Zweigen der Elektrotechnik, z. B. bei der Glühlampenerstellung, glänzende Erfolge zu verzeichnen.

Daß die Fabrikation wertvoller Dielectrica zum Teil immer noch nicht in einer dem sonstigen Stande dieser Technik entsprechenden Art und Weise betrieben wird, und in sehr vielen Fällen in wenig fachkundigen Händen sich befindet, mag auch damit zusammenhängen, daß für dieses Gebiet nicht allein Kenntnisse in der anorganischen, organischen, physikalischen und Kolloidchemie notwendig sind, sondern man kann hier ohne die Beurteilung rein physikalischer und eines guten Teiles elektrotechnischer Fragen nicht weiterkommen. Was ein Leiter oder ein Nichtleiter der Elektrizität ist, läßt sich nur beantworten, wenn man die Hypothesen über das Wesen der elektrischen Erscheinungen heranzieht.

Es soll kurz einiges hierüber gesagt werden. Bei Leitern der Elektrizität denken wir in erster Linie an Metalle, z. B. Silber, Kupfer, Eisen usw. Wir stellen uns heute vor, daß diese aus Atomen oder Molekülen bestehen, in denen ein Teil der Elektronen, der kleinsten Elektrizitätsmassenteilchen, nur lose Verbindung mit den Atomen hat, und sich ganz leicht freimachen kann. Es erfolgt so eine Spaltung der Atome in ihre dann positiv werdenden Atomkerne und in negative Elektronen. Die fest mit dem Atomkern verbundenen Elektronen, die Kernelektronen eines neutralen Körpers, können sich nicht freimachen, ohne daß damit physikalische Änderungen eintreten. Die freien, leicht abspaltbaren Elektronen befinden sich in einem Wirbel, stoßen gegeneinander, werden von Wanderteilchen und Atomen reflektiert, von Atomen absorbiert und von diesen wieder abgestoßen. Um die Elektronenwanderung, also eine Elektrizitätsleitung, hervorzurufen und aufrecht zu erhalten, muß ein dauernder Widerstand überwunden werden, welcher bei den einzelnen Metallen verschiedene Werte annimmt und abhängig ist von der Struktur der Atome und deren Zwischenräumen.

Die Arbeit, welche nötig ist, um eine bestimmte Anzahl Elektronen in einem bestimmten metallischen Leiter zum Strömen zu bringen, bezeichnen wir als elektromotorische Kraft. Den reziproken Wert des Widerstandes, welcher sich der Bewegung, d. h. der Wanderung des Elektronengases, entgegenstellt, nennen wir elektrische Leitfähigkeit. Eine elektrische Erregung, wie wir sie bei den Isolier-

<sup>1)</sup> Electrical Review, Bd. 42, Nr. 19.

stoffen später kennenlernen werden, kann in einem Leiter der Elektrizität nicht auftreten.

Werden Metalle erwärmt, so sinkt die Leitfähigkeit. Man kann sich denken, daß die durch Wärmezufuhr vergrößerte Schwingungszahl der stofflichen Atome die Reibungsarbeit der hin- und hergeschleuderten Elektronen vermehrt. Geht man bei den Metallen mit der Temperatur sehr tief herunter, z. B. bis in die Gegend des absoluten Nullpunktes, so hat das Ohmsche Gesetz: Stromstärke = Potentialdifferenz/Widerstand seine Gültigkeit verloren, weil die Elektronenwege, die unter normalen Verhältnissen infolge des geringen Wertes von geordneter zu ungeordneter Geschwindigkeit äußerst gering sind, große Werte annehmen<sup>2)</sup>.

Eine andere Art von Leitung der Elektrizität vollzieht sich in den wässrigen Lösungen und geschmolzenen Salzen, den sogenannten Elektrolyten. Löst man Kochsalz (Chlornatrium) oder irgendein anderes Salz in Wasser, so tritt die Erscheinung der sogenannten Dissoziation auf, indem sich das Salz in Ionen spaltet, von denen jedes der Spaltprodukte des Moleküls eine entgegengesetzt gerichtete elektrische Ladung in sich aufnimmt. Es haben aber nicht alle Salz-moleküle Ionenform angenommen. Die Ionen sind in ständiger Bewegung, entgegengesetzt geladene vereinigen sich wieder zum Molekül, indem zugleich ein anderes Molekül in Ionen zerfällt; es findet ein dauernder Zerfall und Zusammenschluß bei gleichbleibendem Dissoziationsgrad statt. Mit steigender Temperatur und anwachsender Verdünnung wird die Dissoziation der Lösung größer.

Setzt man eine solche wässrige Lösung einer Potentialdifferenz aus, so beginnt in der Flüssigkeit Leitung der Elektrizität. Dieser Vorgang vollzieht sich aber nicht in derselben Weise wie bei den Metallen. Denn die Metalle bleiben chemisch vollständig unverändert, dagegen die Salzlösung erleidet eine chemische Zersetzung durch den Ionenfluß, indem die Elektronen die stofflichen Dissoziationsteile bei ihrer Wanderung mitnehmen. An den Stellen, wo der elektrische Strom in den Elektrolyten ein- oder austritt, den Elektroden, scheiden sich die Ionen unter Ladungsabgabe aus und nehmen molekularen Zustand an. Die aufgewendete Elektrizitätsmenge ist der Stoffabscheidung verhältnismäßig, die Abscheidung erfolgt entsprechend dem Äquivalentgewicht (Faradaysches Gesetz).

Während die Elektrolyse, also der Transport von mit Stoffteilchen verbundenen Elektronen, zur Voraussetzung hat, daß die Stoffe sich in wässriger Lösung oder im Schmelzfluß befinden und in den Dissoziationszustand übergegangen sind, gibt es noch eine andere Leitung von Elektrizität, die sogenannte Elektrosmose.

Hier bedarf es keiner Lösung der Stoffe. Sondern unter dem Zwang der elektrischen Spannung beginnen feste und suspendierte Teilchen, Flüssigkeiten und sonstige Körperchen Ladungen anzunehmen, zu wandern und auf diese Weise eine elektrische Stromleitung zu bewirken. Die Abscheidung der unlöslichen Bestandteile wächst mit der Erhöhung der angelegten Potentialdifferenz und erreicht bedeutende Werte unter Hochspannung. Weiterhin wächst sie an, je geringer die Entfernung zwischen den Elektroden ist. Das Faradaysche Äquivalenzgesetz gilt nicht mehr, die Abscheidung vollzieht sich in wesentlich stärkerem Maße wie dort. Die Stoffe mit hoher Dielektrizitätskonstante nehmen in Berührung mit solchen von niedriger Dielektrizitätskonstante positive Ladungen an, d. h. es werden ihnen Elektronen, negative Elektrizitätsatome, entzogen.

Im Gegensatz zu den soeben behandelten Stromleitern sind die Isolierstoffe der Elektrizität dadurch charakterisiert, daß die Elektronen nicht lose, sondern fest mit dem Molekül oder Atom verbunden sind.

Legt man daher an einen elektrisch isolierenden Körper eine Potentialdifferenz an, so kann keine Stromleitung, also keine Elektronenwanderung, stattfinden, weil dazu gehören würde, daß die Elektronen sich vom Molekül fortreißen. Eine Einwirkung übt das elektrische Feld, d. h. die Lagerung eines Isolierstoffs zwischen eine Spannungsdifferenz, aber aus. Nämlich die Elektronen, wenn sie auch infolge Festhaftens am Atom nicht wandern können, erleiden doch eine Verschiebung gegenüber ihrer früheren Lage, sie verhalten sich ungefähr so wie ein elastisches Material, das dem Druck nachgibt. Diese geringe Elektronenbewegung bezeichnen wir als elektrische Erregung des Dielectricums, es kommt der dielektrische Verschiebungsstrom zustande. Die Verschiebung ist der Feldstärke proportional.

Werden die Kräfte, welche auf einen isolierenden Körper einwirken, so groß, daß die Elektronen abreißen, und eine Trennung derselben vom Molekül herbeigeführt wird, so tritt dann infolge Wanderung und Elektrizitätsleitung die Zerstörung des Dielectricums ein.

Der Elektronenfluß, welchen man sich von einer Stromquelle ausgehend denkt, durchdringt, wie der Name besagt, das Dielectricum. Die Einwirkung der Wanderelektronen des Leiters auf die am Molekül festhaftenden Elektronen des Isolierstoffs, oder ausgedrückt, auf die elastische Nachgiebigkeit der festen Elektronen, ist bei den verschiedenen isolierenden Körpern nicht überall die gleiche, sondern sie gestaltet sich, je nach deren atomistischem Aufbau verschieden. Dieses verschiedene Verhalten der Isolierstoffe in ihren dielektrischen Eigenschaften bringen wir zum Ausdruck durch den Begriff der Dielektrizitätskonstanten.

Die Dielektrizitätskonstante gibt bei einer Isoliermasse an, wie groß ihr Elektronen-Verschiebungsgrad ist gegenüber in Luft, indem also Luft die Einheit bei diesem Vergleich darstellt. Zur Orientierung seien die Dielektrizitätskonstanten einiger Körper angegeben: Schwefel 4, Schellack 3—4, Bakelit 6—8, Pech 2, Porzellan 5, Hartgummi 2, Paraffin 2, Benzol 2,3, Öle 3, Wasser 84.

Man erkennt, wie ganz außerordentlich mal mehr die Elektronen am Wassermolekül beweglicher sind wie bei den anderen genannten Körpern. Dies ist von großer Wichtigkeit für die Herstellung der Isolierstoffe, weil bei den meisten Fabrikationsverfahren Wasser zugegen ist.

Grenzen zwei oder mehrere Isolierstoffe mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten aneinander, so daß der Elektronenfluß schräg auf die Grenzflächen auffällt, so findet wie bei Brechung der Lichtstrahlen in verschiedenen Medien auch in den Isolierstoffen eine Brechung der Elektronenbewegungslinien statt. Die Tangenten der Einfallswinkel sind den Dielektrizitätskonstanten der Isolierstoffe proportional. Es gilt im übrigen die Beziehung zur Optik, daß die Dielektrizitätskonstante gleich ist dem Quadrat des optischen Brechungsexponenten.

Die Dielektrizitätskonstante ist mitbestimmend für die Größe der Elektrizitätsmenge, welche ein Körper aufnehmen kann. Die Kapazität ist gleich der Elektrizitätsmenge dividiert durch das Potential, unter dem sie steht. Daher läßt sich die Kapazität auch auffassen als ein Maß dielektrischen Widerstandes.

Von den Isolierstoffen der Elektrizität ist noch zu sagen, daß eine absolut quantitative Verankerung sämtlicher Elektronen mit den Molekülen im elektrischen Felde nicht vorhanden ist. Selbst bei den ausgesprochensten Nichtleitern gibt es zwischen den Molekülen verteilt neutrale Körperchen, die durch das elektrische Feld in positive Atomkerne und negative Elektronen spaltbar sind. Man kann bei guten Isolierstoffen diese Erscheinungen nur mit sehr feinen Meßinstrumenten feststellen. Je mehr sich derartige teilbare Stoffe im Dielectricum befinden, um so weniger Wert besitzt die Masse als elektrischer Nichtleiter. Durch Steigerung der Temperatur wird die Spaltbarkeit begünstigt und somit die Isolationsfähigkeit vermindert.

Die Dielektrizitätskonstante oder spezifische Kapazität tritt in Erscheinung bei der Anziehung, die die Elektrizitätsmengen aufeinander ausüben. Das Coulombsche Gesetz heißt: Die Anziehungskraft ist gleich dem Produkt aus den Elektrizitätsmengen dividiert durch das Quadrat der Entfernung.

Der Wert dieser Anziehung in Luft ändert sich unter Beibehaltung der sonstigen Bedingungen, wenn sich die aufeinander wirkenden Elektrizitätsmengen in einem anderen isolierenden Stoff, als es Luft ist, befinden. In Öl beträgt die Anziehungskraft nur ein Drittel von vorher, da die Dielektrizitätskonstante von Öl: 3 ist. In Schwefel beträgt sie daher ein Viertel des Wertes in Luft, in Hartgummi die Hälfte.

Ein Maß für die elektrische Isolation und die Durchschlagsfestigkeit bildet der Wert der Dielektrizitätskonstanten nicht, beide sind gänzlich unabhängig voneinander. Marmor hat z. B. die Dielektrizitätskonstante 7—8, Paraffin 2. Der Volumwiderstand<sup>3)</sup> beträgt bei Marmor 1000 Megohm cm<sup>2</sup>/cm, bei Paraffin mehr wie 5000000 Mega-Megohm cm<sup>2</sup>/cm, ist also 5 Milliarden mal so groß. Die Durchschlagsfestigkeit von Marmor ist nur rund ein Dreißigstel derjenigen von Paraffin.

Dagegen tritt der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten sofort in Erscheinung, wenn ein Dielectricum aus zwei oder mehreren gleichstarken hintereinander angebrachten Isolierstoffen, welche verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen, besteht und auf Durchschlagsfestigkeit beansprucht wird. Die Spannungsverteilung findet statt umgekehrt den Kapazitäten, die Isoliermittel können daher sehr ungleichmäßig beansprucht sein, unter Umständen durchschlagen werden. Es ist bekannt, daß man keineswegs eine isolierende Trennwand in bezug auf elektrische Festigkeit verbessert, wenn man ein Dielectricum von hoher Durchschlagsfestigkeit einfügt und dabei die Wirkung der Kapazität unberücksichtigt läßt.

Ein anschauliches Bild, in welcher Weise hochgespannter Strom auf ein Isoliermaterial einwirkt, läßt sich experimentell geben. Das Isoliermaterial ist im vorliegenden Falle Luft, das elektrische Wechsel-feld befindet sich zwischen zwei parallel zueinander verlaufenden, nicht umspinnenen Kupferdrähten.

Steigert man die Spannung des Stromes, so kommt man schließlich zu einem Punkt, wo die Drähte anfangen, einen Lichtschimmer, eine sogen. Corona, zu zeigen. Am besten beobachtet man diesen Zustand, wenn man den Raum verdunkelt. Erhöht man die Spannung in den Drähten weiter, so wird die die ganze Länge der Drähte umgebende Lufthülle immer stärker leuchtend, d. h. der elektrische Isolierstoff Luft wird durch die zwischen den Drähten herrschende Spannung leitend gemacht und teilweise zerstört.

Das elektrische Feld bewirkt also bei genügender Stärke, daß die nur in ganz geringem Grade dissoziierte Luft nunmehr kräftig in leitende Teilchen, Ionen, gespalten wird. Man stellt sich vor, die zuerst vorhandenen Ionen werden unter dem Druck der anwachsenden elektrischen Feldstärken mit Gewalt gegen die neutralen Luftmoleküle geschleudert, spalten diese und bewirken Leitung. Es bilden sich dabei Ozon und Stickstoffprodukte, sowie Wärme und Licht.

Jetzt sollen die Versuchsbedingungen insofern geändert werden, als der Durchmesser der parallelen Drähte nur ein Drittel des Durchmessers von vorher beträgt. Steigert man jetzt die Spannung auf den

<sup>2)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys., IV. Folge, 40 I, 393 [1913], Elektrizitätsleitung durch freie Ionen und Träger.

<sup>3)</sup> Harvey L. Curtis, Bureau of Standards, Washington 1915.

Höchstwert wie beim ersten Versuch, so zeigt sich, daß die Glimmerscheinungen an den Drähten ganz außerordentlich viel stärker auftreten und wir also bei gleicher Spannung, aber dünneren Drähten das Isoliermaterial Luft viel stärker beanspruchen und stellenweise der Vernichtung aussetzen. Weiter können wir durch Augenschein feststellen, daß an vielen Punkten auf der Oberfläche der Drähte besonders intensive Lichtbündel ausstrahlen, d. h. der Isolierstoff Luft eine besonders starke Zerstörung erleidet. Bei Untersuchung dieser Erscheinungen ergibt sich, daß die Drahtoberflächen hier scharfe Formen besitzen, oder daß Staubteilchen, welche eine höhere Dielektrizitätskonstante wie die Luft haben, auf ihnen liegen, so daß der Strom, also die Elektronen, da im Innern eines Leiters keine elektrischen Ladungen sein können, in diese Vorsprünge getrieben werden und das Feld vergrößern. Bringt man auf einem Draht eine Metallspitze an, so strahlt eine lange Leuchtf Flamme heraus.

Man kann also aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß ein elektrischer Isolierstoff leitend gemacht und zerstört werden kann, wenn man nicht besorgt ist, daß scharfe Kanten- und Spitzenbildung beim Leiter vermieden werden. Die Feldstärke, Volt/cm, an der Drahtoberfläche des hier vorliegenden inhomogenen Feldes, läßt sich wegen der einfachen Formen der Komponenten leicht berechnen. Sie ist der Netzspannung direkt und dem Durchmesser sowie dem Log. nat. Entfernung der Drahtmitte/Radius umgekehrt verhältnismäßig:

$$\text{Feldstärke Volt/cm} = \frac{P}{2\pi \cdot \ln \frac{D}{r}} \quad (*)$$

Wir schieben jetzt zwischen die spannungsführenden Drähte in Luft ein Isoliermaterial ein, welches eine hohe Dielektrizitätskonstante hat, z. B. Bakelit, und stellen durch Messungen fest, daß das Bakelit die Verschiebungslinien der Luft heftig an sich reißt und sie verdichtet. Trotz der weit besseren Durchschlagsfestigkeit von Bakelit gegenüber Luft wird also die elektrische Festigkeit der Linie Draht/Luft/Bakelit/Luft/Draht vermindert.

Die Leuchterscheinungen zwischen den Drähten lassen sich steigern bis zum Übergang vom klatschenden Funken und schließlich bis zum Flammbogen, welcher einen Elektronenfluß in glühenden Gasen darstellt, das Zwischenmittel Bakelit kann ebenfalls der Zerstörung anheimfallen.

Die Zersetzungerscheinungen des Isolierstoffs Luft nehmen zu, wenn eine Verdünnung der Luft eintritt. Infolgedessen beobachtet man an Leitungen, welche hohe Gebirge überziehen, verstärkte Coronabildungen, was in wirtschaftlicher Hinsicht zu berücksichtigen ist.

Wie es bei dem eben beschriebenen Experiment der Fall ist, spielen sich die Vorgänge der Vernichtung der isolierenden Eigenschaften im Dielectricum bei jedem anderen Isolierstoff in einer mehr oder weniger ähnlichen Weise ab, meistens aber noch chemisch komplizierter. Die bei der chemischen Zersetzung des Dielectricums auftretenden Erscheinungen können oft noch sekundäre Vorgänge zur Folge haben, welche weiterhin schädigend für die elektrotechnischen Konstruktionen sind, z. B. Entstehung explosiver oder giftiger Gase u. a. Der Punkt, wo die Zersetzung der elektrisch isolierenden Masse, gleiche Feldstärke vorausgesetzt, bei den einzelnen Isolierstoffen beginnt, muß durch Messung ermittelt werden. Bisher können wir diese Grenzen aus Materialkonstanten noch nicht berechnen.

Es gibt in der Literatur sehr viel Angaben, welche über die Durchschlagsfestigkeit aussagen. Aber besonders die früheren Untersuchungen stimmen in ihren Ergebnissen, selbst in weitesten Grenzen, nicht überein, weil keine Rücksicht genommen ist auf das elektrische Feld, und wahllos beliebige Elektrodenformen angewendet wurden, so daß vergleichbare Werte hinsichtlich der elektrischen Festigkeit des Dielectricums nicht entstanden sind.

Wenn Angaben über die elektrische Festigkeit eines Isoliermaterials gemacht werden, sind sämtliche Versuchsbedingungen bekanntzugeben, um eine vergleichende Charakteristik zu bekommen. Wählt man als Elektroden Kugel gegen Platte, so erfolgt der Durchschlag nicht an der Berührungsstelle der Kugel mit dem Dielectricum, sondern von diesem Auflagepunkt um so weiter entfernt, je größer der Kugeldurchmesser ist.

Dies hängt damit zusammen, weil hier die größte Beanspruchung herrscht, was auch auf Grund rechnerischer Ermittlungen festgestellt ist<sup>1)</sup>.

Bei derartigen Prüfungen unter Verwendung einer Kugel von größerem Radius lassen sich auch Schlüsse ziehen hinsichtlich der Homogenität des Dielectricums. Ist dieses in sich einheitlich aufgebaut, so liegen bei derselben Durchschlagsspannung die durchschlagenen Stellen in gleichem Abstand vom Berührungspunkt der Kugel mit der Platte, also in einem Kreisumfang. Benutzt man zur Prüfung von Isolierplatten auf ihre elektrische Festigkeit hin als Elektroden statt Kugel gegen Platte zwei kreisrunde Platten, deren Kanten abgerundet sind, so geht aus dem vorher genannten Grunde der Durchschlag von den Kanten aus.

Je stärker das zu untersuchende Dielectricum ist, um so weniger ist ein lineares Verhältnis zwischen Schichtstärke und Durchschlags-

spannung vorhanden. Dies braucht nicht an einer Inhomogenität des Isoliermaterials zu liegen, sondern es hängt mit der Spannungsverteilung auf der Oberfläche der Prüfplatte zusammen. Man denkt sich die Oberfläche in streifige Elementarkondensatoren zerlegt. Diese besitzen gegen die geerdete Elektrode die gleiche Kapazität, indem hier die auf Durchschlag zu prüfende Platte die isolierende Zwischenschicht der Kondensatorbelege darstellt. Weiterhin haben die auf der Oberfläche angenommenen Kondensatoren Kapazität gegenüber den benachbarten Elementarstreifen. Die an den Elektroden ruhende Spannung verteilt sich gleichmäßig abnehmend auf der Oberfläche bis zum Plattenrand. Außerdem besitzen die gedachten Kondensatoren noch Kapazität gegenüber den Zuführungselektroden, wobei Luft als Dielectricum wirkt. Die Werte dieser Kapazität werden mit ihrer Lage nach dem Rande der Oberfläche um so geringer.

Da nach dem Vorhergesagten auf die inneren Schichten der zu prüfenden Isolierplatte kein homogenes Feld wirkt, so macht sich eine ungleichmäßige Belastung geltend, und zwar tritt diese stark in Erscheinung, wenn die Untersuchungsstücke eine namhafte Dicke besitzen.

Eine Quelle fehlerhafter Prüfergebnisse entsteht bei Durchschlagsprüfungen noch dadurch, daß es sehr schwierig ist, Elektroden und Prüfkörper dicht aneinander zu lagern, also ohne glimmende Luftzwischenräume.

Die Messung der elektrischen Festigkeit ist eine der kompliziertesten Aufgaben der Isoliertechnik. Derartig homogene Dielectrica, bei denen die rechnerisch ermittelten Versuchsergebnisse genau zutreffen, stehen nur in den seltensten Fällen zur Verfügung.

Anführen will ich, daß nach einer soeben erfolgten Veröffentlichung des Elektrotechnischen Vereins vom 13. v. M. folgendes Preisausschreiben, für jedermann offen, bekanntgemacht ist: „Ein Preis von 3000 M für Erforschung des elektrischen Durchschlages von Isolierstoffen.“ Nähere Auskunft erteilt die Städtische Deputation, Magistrat Berlin.

Legt man die zu Anfang entwickelten Hypothesen über die Bedingungen für stromleitende oder nichtleitende Eigenschaften der Stoffe zugrunde, und berücksichtigt man die Ergebnisse der vorher beschriebenen Versuche, so lautet die Forderung, welche für die Herstellung betriebssicherer Isolierstoffe zu erfüllen ist, folgendermaßen:

Es darf ein elektrisch isolierender Körper nicht so zusammengesetzt sein, daß sich in ihm Bestandteile geltend machen können, welche dissoziierbar sind und verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen.

Der Hersteller isolierender Massen, also der Chemiker, hat daher nur solche Substanzen untereinander zu vereinigen, welche dieselbe spezifische Kapazität haben, oder aber, was in der Praxis häufiger ist, er muß das Fabrikationsverfahren so einrichten, daß Ausgangsstoffe von abweichenden Dielektrizitätskonstanten derart miteinander verarbeitet werden, daß der neu entstehende Körper eine ganz einheitlich zusammengesetzte Masse darstellt, in welcher, infolge Durchdringung der Substanzen zu einer neuen Einheit, sich zugleich eine für alle Teilchen des Körpers gültige neue, spezifische Kapazität ergibt.

Es soll hier ein Beispiel angeführt werden. Asbest ist ein Magnesiumsilicat faserigen Charakters mit einer Dielektrizitätskonstante von rund 2. Er ist in reinem Zustande mäßig isolierend, praktisch leitend. Schellack ist ein hochwertiges Dielectricum und besitzt eine Dielektrizitätskonstante von rund 4. Aus mechanischen Gründen, wegen der zu erzielenden Festigkeit, verarbeitet man beide Stoffe gern und zwar zu Hochspannungsdielectrica. Als Isoliermaterial für Starkstromzwecke in Netzen kann man Körper aus Asbest und Schellack jedoch nicht benutzen, da ihnen die nötige Wärmefestigkeit fehlt.

Würde man Schellack pulverisieren, mit gut verteilter Asbestfaser mischen und hydraulischen Druck ausüben, erhält man einen festen Körper, der leitend ist. Denn es treten sofort elektrolytische wie elektroosmotische Kräfte in Erscheinung. Erstere, weil Asbest unrein, d. h. feuchtigkeitshaltig ist, letztere, weil Magnesiumsilicat und Harz so wenig ineinander übergegangen sind, daß unter einem Potentialgefälle erhebliche Kapazitätsunterschiede auftreten.

Wird die Zusammenpressung von Asbestfasern und Schellack unter gleichzeitiger Erwärmung vorgenommen, so ändert auch die Verschmelzung beider Körper noch nichts, indem nach wie vor keine Isolation erzielt wird.

Das Haupterfordernis ist, daß die gesamte Feuchtigkeit aus den Rohstoffen, Asbest und Schellack, verschwindet, weil sonst elektrolytische Zersetzung, also Ionenbildung eintritt, und weil Wasser die hohe spezifische Kapazität von 84 hat gegenüber 2 von Asbest und 4 von Schellack.

Man muß daher die Rohstoffe trocknen. Isoliertechnisch genügt hier aber die intensivste Vakuumtrocknung nicht, auch würde gar zu leicht Zersetzung beider Körper infolge Abspaltung von Hydratwasser, sowohl aus dem Mineral wie dem kolloiden Harz erfolgen und deren mechanische Eigenschaften beeinträchtigen.

Man entfernt vielmehr die Feuchtigkeit aus Asbest und Schellack im vorliegenden Falle durch Destillation mit Alkohol. Je vollkommener der Prozeß der Entwässerung vor sich geht und zugleich dabei die Mischung beider Stoffe, um so mehr erhält man bei späterer Heißpressung ein Hochspannungsmaterial.

Deshalb liegt es auf der Hand, bei besonders wertvollen Isolationskörpern die Vakuumdestillation mehrmals vorzunehmen, auch alle Alkoholreste abzusaugen und sich hohen Drucks beim Pressen zu be-

<sup>1)</sup>  $P$  = Netzspannung,  $r$  = Radius des Drahtes,  $D$  = Entfernung der Drahtmitte.

<sup>2)</sup> A. Schwaiger, Mitteilungen des Staatlichen Technischen Versuchsanst. Wien IX, Jahrg. 1920, Heft 2/4: Theoretisches zur elektrischen Festigkeitsuntersuchung.

dienen. Selbstredend muß auch dafür gesorgt werden, daß keine Luftschichten oder -bläschen im Preßkörper eingeschlossen bleiben, weil dies nach den vorhergegangenen Erklärungen ebenfalls eine Ursache mangelnder elektrischer Festigkeit bedeutet. Je höher der angewendete Preßdruck ist, um so fester wird der herzustellende Körper nicht nur mechanisch, sondern auch elektrisch. Zu beachten ist noch, daß aus demselben Material bei verschiedener Druckwirkung, z. B. bei komplizierten Formstücken, ungleichmäßige Schichten entstehen können, welche Unterschiede in den Dielektrizitätskonstanten hervorrufen, was Minderwertigkeit des Isolierkörpers bedingt.

Besonders peinlich muß in dieser Beziehung vorgegangen werden bei der Herstellung von gewickelten Durchführungen aus Papierlagen und heißem Schellack oder heißem Bakelit. Schon ein unscheinbares kleines Bläschen aus Luft oder Wasserdampf, welches mit eingewickelt wurde, stellt die dauernde Isolation in Frage. Man prüft deshalb Bakelitrohre, indem man sie in Öl von 120° beispielsweise einer Dauerspannung von 15000 Volt 48 Stunden lang oder noch länger aussetzt, wenn die Betriebsspannung 80000 Volt betragen soll.

Bei derartigen Durchführungen kommt unter anderem das Metallprinzip zur Geltung. Da ein inhomogenes Feld vorliegt, wickelt man Metallagen (Stanniol) in die Rolle ein, so daß hintereinander geschaltete Kondensatoren entstehen. Werden diese durch richtige Dimensionierung ihren Werte nach gleichgemacht, verteilt sich die Potentialdifferenz linear, d. h. der Isolierstoff wird überall mit einer gleichmäßigen Feldstärke beansprucht.

Je höher die auf das Dielectricum einwirkende Potentialdifferenz ist, also mit je größerer Kraft die Elektronen der Kraftquelle auf die Elektronen des Dielectricums drücken, um so eher kann eine elektrolitische Spaltung und eine elektroosmotische Betätigung zur Stromleitung, d. h. bei Isolierstoffen zur Vernichtung des Materials, führen. Die Grenze der elektrischen Festigkeit ist in der Wahl der Rohstoffe und deren Aufbereitung gelegen.

Belastet man einen elektrischen Isolierkörper mit Spannung, so entsteht selbst bei gutisolierenden Stoffen im Innern derselben stets geringer Stromverlust, da, wie vorher bereits auseinandergesetzt wurde, auch bei den hochwertigsten Dielectrica eine, wenn auch minimale Leitung durch die im Isolator angenommenen und fein darin verteilten leitenden Teilchen vorhanden ist. Die hierdurch entstehende Wärme ist nach außen hin meistens so gering, daß man sie nicht wahrnehmen kann; sie bildet die Ursache für die Entstehung von Feuchtigkeit im Innern. Man bezeichnet isolierende Körper, bei denen die Stromverluste dem Ohmschen Gesetz entsprechen, als vollkommene Dielectrica.

Dies sind aber nicht die einzigen Energieverluste im Innern des Isolierstoffes, sondern es kommt in Wechselfeldern vor allem noch die sogenannte Rückstandsbildung oder dielektrische Nachwirkung in Frage, welche oft ganz wesentlich ist, mit steigenden Frequenzen und Temperaturzunahme anwächst und in vielen Fällen frühzeitig zur Zerstörung des isolierenden Mittels führt. Die Dielektrizitätskonstante ändert sich mit der Periodenzahl und Temperatur, d. h. die Substanz des Dielectricums erleidet durch die Einwirkung des elektrischen Feldes derartige Veränderungen oder Zerstörungen, daß die spezifische Kapazität eine andere wird.

Untersucht man die elektrischen Isolierstoffe daraufhin, bei welchen Arten die Intensität der Induktion besonders voreilt, so findet man, daß dies in erster Linie bei solchen Massen der Fall ist, bei welchen gewisse Unhomogenitäten im Inneren vorhanden sind, z. B. wo besonders reichlich Fasern verarbeitet werden, wie bei Asbest- und Zellstoffprodukten, oder wo Porosität nicht vollkommen ausgeschaltet werden konnte, z. B. bei manchen Porzellankörpern.

Dagegen zeigen einheitlich aufgebaute Körper, vor allem solche fossilen Ursprungs, wie reine Asphalte und Harze sowie aus Schmelzflüssen hervorgegangene Stoffe, wie Paraffin und amorpher Schwefel, teilweise Glas, auch Gase, wie Luft und viele Flüssigkeiten, nur äußerst geringe dielektrische Nachwirkung, ebenso eisenfreier Glimmer.

Paraffin in erster Linie, dann Schwefel sind Dielectrica, welche, was ihre Durchschlagsfestigkeit, ihren Volumwiderstand und ihre Oberflächenisolation betrifft, ganz hervorragende Nichtleiter der Elektrizität darstellen. Paraffin hat den Nachteil einer sehr geringen Wärmebeständigkeit und mechanisch wenig günstige Eigenschaften. Als Rohstoff für hochwertige Isoliermaterialien, besonders für Hochspannungsanlagen, kommen beide Körper sehr in Betracht, ferner in neuerer Zeit das aus Phenolen und Aldehyden hergestellte wärmebeständige synthetische Harz „Bakelit“<sup>\*)</sup>.

Die Größe der Rückstandsbildung hängt mit Wahrscheinlichkeit davon ab, in welchem Maße die Bestandteile des Isolierkörpers dielektrisch verbunden sind, die künstlichen Erdharze sind z. B. ungünstiger in ihrem isolierenden Verhalten wie die fossilen. Dieselbe Erscheinung besteht bei Asphalten. Man kann annehmen, daß die leicht flüchtigen Bestandteile der künstlichen Fabrikate eher der elektroosmotischen Wirkung des Spannungsgefälles unterliegen. Fasern und Poren enthalten sehr oft Feuchtigkeit und Luft, welche zu entfernen oftmals große Schwierigkeit in der Technik macht und langjährige Erfahrungen voraussetzt. Neue Untersuchungen<sup>\*)</sup> bestätigen, daß die im Isolierstoff vorhandene oder freiwerdende Feuchtigkeit der Grund für die Verluste durch dielektrische Nachwirkung ist.

<sup>\*)</sup> A. Bültmann, Über elektrische Isolierstoffe, insbesondere Bakelitmaterial. Helios XXVII, 1921, Heft 34, S. 401—404; Heft 35, S. 413—418.

<sup>\*)</sup> Addenbroke, The Electrician Bd. 82, S. 679.

Sehr große Mengen Isolierstoffe werden in der Elektrotechnik als Schalt- und Verteilungstafeln, Schaltsockel, isolierende Unterlagen und unzählige Formstücke<sup>\*)</sup> aller Art in Starkstromanlagen, also in Netzen bis 1000 Volt Spannung, benötigt. Meistens sind es Preßmaterialien, die hier in Frage kommen. Die wirtschaftlichen Verhältnisse liegen zurzeit noch so, daß man sagen kann, der Markt ersäuft geradezu in Angeboten von ganz untechnischen und betriebsunsicheren Fabrikaten.

Die Kommission für Isolierstoffe des Verbandes Deutscher Elektrotechniker hat es sich zur Aufgabe gemacht, hier Wandel zu schaffen. Diese Kommission setzt sich zusammen aus Mitgliedern der staatlichen Prüfstellen, den Herstellern und Verbrauchern, welche sich im Zentralverband der Deutschen Elektrotechnischen Industrie zusammengeschlossen haben, der Vereinigung der Elektrizitätswerke, einem Vertreter der Eisen- und Hüttenleute und Vertretern des V. D. E. Den Vorsitz führt zurzeit Geheimrat Dr. Orlich, Professor der Elektrotechnik in Charlottenburg. Ich selbst gehöre der Kommission seit ihrem Bestehen an.

Neuerdings ist, im Anschluß an die Bayrische Landesgewerbeanstalt, eine Prüfstelle gegründet, wo unter Leitung von Prof. Dr. Edelmann-Nürnberg untersucht wird, ob die Isolierstoffe ihrem Verwendungszweck angepaßt sind, d. h. wie sie sich in fertigen Apparaten bewähren. Chemische oder technologische Prüfungen der Stoffe finden nicht statt.

Entsprechend einer kürzlich erfolgten Veröffentlichung des V. D. E. sollen Isolierstoffe bei Verwendung in Starkstromanlagen soweit wärmebeständig sein, daß sie bei 100° nicht deformierbar sind und eine Festigkeit besitzen, welche noch mindestens die Hälfte derjenigen Festigkeit beträgt, die sie bei der normalen Temperatur von 20° haben. Es ist beabsichtigt, diese Bestimmungen weiter zu verschärfen.

Ferner soll gegen die Verarbeitung solcher Stoffe als Isoliermaterial in Starkstromanlagen eingeschritten werden, welche nicht feuchtigkeitssicher, daher Leiter sind. Es sind dies alle sogenannten Kunststein- und Kunstmarmor- und ähnliche Produkte.

Das Einschreiten des V. D. E. gegen unzweckmäßige Isolierstoffe ist sehr zu begrüßen, sowohl von Seiten der Verbraucher wie der Hersteller. Erstere erlangen eine Gewähr für die Qualität der von ihnen benötigten Isolierstoffe, wenn der Fabrikant Garantie zu leisten hat, daß die Vorschriften des V. D. E. eingehalten sind. Der Hersteller ist aber dem Wettbewerb mit minderwertigen Produkten in wesentlicher Weise entzogen. Die ungezügelter Privatwirtschaft hat auf manchen Gebieten der elektrischen Isolierstoffe zu den schädlichsten Mißständen hinsichtlich der Güte der Dielectrica geführt, indem natürlich minderwertige Fabrikate billiger zu liefern sind. Die Bestimmungen des V. D. E. haben, wie allgemein bekannt und anerkannt ist, in hohem Maße mit dazu beigetragen, daß wir in Deutschland eine hoch entwickelte, in großer Blüte stehende elektrotechnische Industrie besitzen. Es ist bedauerlich, daß die elektrischen Isolierstoffe nicht schon viel früher zum Gegenstand von Kommissionsberatungen im V. D. E. gemacht sind und längst Vorschriften für die jeweiligen Verwendungszwecke derselben erlassen wurden.

Mehr wie bisher ist notwendig, festzustellen, welchen Feldstärken bei Kenntnis der Spannungskurven und Frequenzen die nichtleitenden Baustoffe in den elektrischen Apparaten, Maschinen und Netzen ausgesetzt sind. Es sind eingehende Untersuchungen erforderlich, in welcher Weise die beim Betrieb unter der angewendeten Dauerspannung auftretenden Begleiterscheinungen, wie Feuchtigkeit, Luftsauerstoff, Ozon, Salpetersäure, Metallverbindungen, Öle, Wärme, Funken, Lichtbögen usw. auf die Isolierstoffe einwirken und dieselben verändern. (Schluß folgt.)

## Rundschau.

Die größte Sorge des staatlich oder privat angestellten Akademikers ist die Sicherheit seiner Angehörigen und seines eigenen Alters. Pensionsansprüche — soweit er sie hat — genügen nur in den seltensten Fällen und folgen den schwankenden Einkommensverhältnissen nicht. Das einzige Mittel, Alters- und Familienfürsorge den Wechseln der Zeit dauernd und gleichmäßig anzupassen, ist eine **Lebensversicherung**, die sich in Prämie und Versicherungssumme fortlaufend nach dem Gehalte richtet. Solche Versicherungsart gibt es bereits: es ist die „Lebensversicherung nach dem jeweiligen Gehalt“, eingeführt und allein geboten von der **Stuttgarter Lebensversicherungsbank a. G. (Alte Stuttgarter)**, der größten europäischen Lebensversicherungsgesellschaft auf Gegenseitigkeit, die bekanntlich seit dem Jahre 1883 mit dem Verein deutscher Chemiker e. V. im Vertragsverhältnis steht. Es wird noch auf die der vorliegenden Nummer beiliegende Prospektkarte der „Alten Stuttgarter“ verwiesen.

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Verein „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“.

Die 39. ordentliche Generalversammlung, der eine Sitzung des Verwaltungsrates der ernährungsphysiologischen Abteilung, eine Sitzung des wissenschaftlichen Ausschusses der V. L. B. vorangegangen war, fand am 11. Oktober 1921 in der Aula des Instituts für Gärungsgerbe statt. Der Vorsitzende, Kommerzienrat B. Knoblauch, Berlin, wies darauf hin, daß die diesjährige Tagung unter dem Zeichen der