

gleichen Versuchsbedingungen folgende Mengen gewonnen werden:

Aus sericitischem Glimmer-

schiefer	8,2 ccm von 0° und 760 mm
„ Sericitschiefer	10 „ „ 0° „ 760 „
„ violettem Schiefer	10,4 „ „ 0° „ 760 „
„ schwarzem Schiefer	6,5 „ „ 0° „ 760 „
„ grünem Schiefer	4,7 „ „ 0° „ 760 „
„ Taunusquarzit	3,4 „ „ 0° „ 760 „
„ Taunusquarz	2,5 „ „ 0° „ 760 „
„ Basalt von Naurod bei Wiesbaden	2,7 „ „ 0° „ 760 „

Diese Gase enthielten alle Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und Edelgas. Als Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe entfernt waren, hinterblieb eine Gasmenge, die immer noch den größten Teil der obigen Volumen ausmachte. Den weitaus größten Teil des Gasgemisches bildete wieder Stickstoff. Als er entfernt wurde, blieb ein Edelgasgemisch, das in der Hauptsache aus Argon neben sehr wenig Neon bestand. Das Verhältnis von Stickstoff zu Edelgas in dem Gasgemisch aus den Gesteinen, wurde bisher nicht gleich dem in der Luft gefunden. Aber es weicht auch nicht allzu erheblich davon ab. Vor allem aber herrscht im Edelgas das Argon in ähnlicher Weise vor wie in der Luft, und es läßt sich erklären, wie eine Anreicherung von Edelgas aus Luft in den Gesteinen erfolgen könnte¹⁾.

Woher das Gas in den Gesteinen stammt, war bisher nicht zu entscheiden. Jedenfalls wird es, da die Gesteine durch das Wasser zersetzt werden, sich zweifellos dem Gasstrom beimischen, der mit dem Wasser nach oben dringt. Von den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen kann somit auch nicht angenommen werden, daß sie unbedingt aus dem Magma stammen müssen. Nach unseren Studien über das Wasser und die Gase der Wiesbadener Thermalquellen können diese Naturgebilde trotz der Konstanz ihrer Zusammensetzung somit nicht als rein juvenile Quellen angesehen werden, ja ihre Bildung läßt sich auch ohne die Annahme erklären, daß sie dem Magma entstammen, wenn man die durchaus mögliche Annahme macht, daß auch die Kohlensäure sich chemisch — etwa aus Carbonaten und Kieselsäure — bildet. Nun kommt neben der Theorie von dem Magma durch die neueren physikalisch-chemischen Untersuchungen besonders von V. M. Goldschmidt, eine neue Theorie vom Stoffwechsel der Erde auf, und es soll versucht werden, ob man mit ihr plausiblere Erklärungen über die Bildung der aus großer Tiefe kommenden Thermalquellen geben kann.

[A. 29.]

Über die Verteerungszahl und die Begutachtung von Transformatoren- und Turbinenölen.

Mitgeteilt aus dem organischen Laboratorium
der A.-G. Brown, Boveri & Cie., Baden (Schweiz)

von Dr. HANS STÄGER.

(Eingeg. 24.1. 1925.)

Die moderne Technik verwendet in großen Mengen Mineralöle zu Isolier- und Schmierzwecken. Unter denjenigen, die für den zweitgenannten Verwendungszweck in Betracht kommen, sollen hier nur die Turbinenöle behandelt werden. Es hat sich im Laufe der Zeit gezeigt, daß die üblichen physikalischen und chemischen Prüfmethoden sowohl für Transformatoren- als auch Turbinenöle nicht ausreichen, da an diese ganz spezielle Anforde-

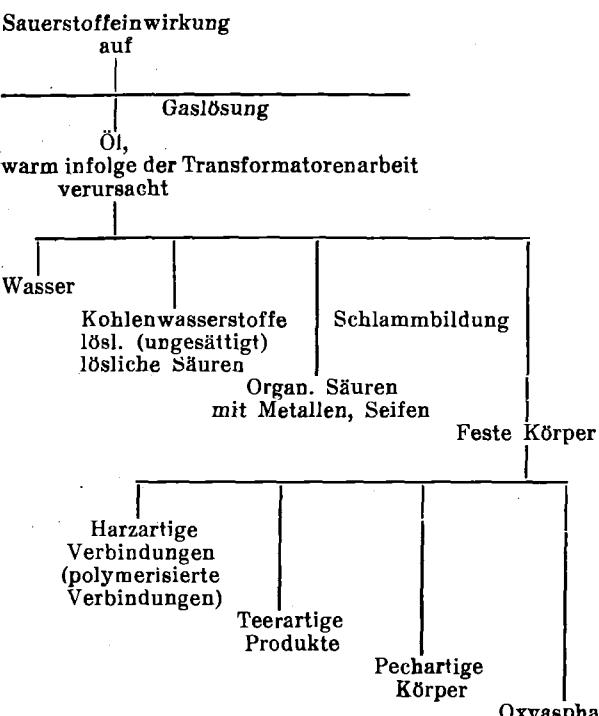
¹⁾ Z. f. Elektroch. 22, 68 [1916].

rungen, je nach Verwendungszweck gestellt werden müssen. Die beiden Gruppen von Ölen müssen neben gewissen physikalischen Eigenschaften vor allem eine genügende Beständigkeit gegen die Einwirkung von Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur haben, um einen einwandfreien Betrieb zu garantieren.

Die Mineralöle an und für sich, seien sie aus Methan oder Naphthenölen¹⁾ hergestellt worden, sind aber nur mehr oder weniger beständig gegen Oxydationsmittel. Infolge der außerordentlich komplizierten und nicht einheitlichen Zusammensetzung sind naturgemäß auch die Reaktionsprodukte, die dabei entstehen, fast unentwirrbare Gemische. Diese sind aber auch wesentlich abhängig von der Reaktionstemperatur und vor allem von der vorausgegangenen Behandlung, dem Raffinationsgrad.

Es sind heute in der Literatur viele Abhandlungen vorhanden, die sich mit der Oxydation von Mineralölen befassen. Es ist unmöglich, diese hier erschöpfend zu behandeln, und es werden im folgenden nur die wichtigsten derjenigen Arbeiten aufgeführt, die aus der Praxis mit den uns interessierenden Ölen hervorgegangen sind.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur können als Reaktionsprodukte entstehen: Wasser, hochmolekulare organische Säuren, sogenannte Asphaltogensäuren, Polymerisations- und Oxydationsprodukte, wie Asphaltene und Carbene²⁾. Als Zwischenreaktionsprodukte sind aber auch noch alkohol-, aldehyd- oder ketonartige Verbindungen festgestellt worden, die sich auch ihrerseits an den Reaktionen wieder beteiligen können. Die Gesamtheit der Zersetzungprodukte wird als Transformatorenölschlamm bezeichnet, wobei aber noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden muß, daß daneben auch noch öllösliche Reaktionsprodukte, wie Säuren und ungesättigte Verbindungen entstehen, wie vom Verfasser nachgewiesen worden ist. Die ganzen Verhältnisse lassen sich sehr gut illustrieren durch ein Schema, das von Rodman³⁾ aufgestellt worden ist.



Rodman⁴⁾ unterscheidet einen verseifbaren, einen asphaltartigen und einen kohligen Schlamm, welch letz-

¹⁾ Höfer, Ch.-Ztg. 46, 42 [1922].

²⁾ Stäger, Helv. chim. acta 6, 62 [1923].

³⁾ Electric. Journ. Jahrgang 1923, Seite 51.

⁴⁾ Trans. of the Am. Electro Chem. Soc. 40, 99 [1922].

terer nur bei Durchschlägen entsteht. Der asphaltartige enthält Oxydations- und Polymerisationsprodukte des Öles und hat einen sehr schlechten Wärmeleitungscoefficienten. Er schlägt sich vor allem auf den Wicklungen nieder, wo er unter dem Einfluß der Wärme weiter polymerisiert und damit örtliche Erhitzungen verursacht. Der verseifbare setzt sich hauptsächlich auf dem Kühlssystem nieder und besteht nach der Auffassung dieses Autors aus Säuren. Stäger hat unterschieden in öllöslichen und önlöslichen Schlamm, d. h. er unterscheidet zwischen solchem, der in warmem Transformatorenöl löslich, und solchem, der unlöslich ist, und hat nachgewiesen, daß in beiden verseifbare und unverseifbare Produkte enthalten sind, je nach dem verwendeten Rohöl.

Die entstehenden Säuren sind wesentlich vom Raffinationsgrad abhängig, bei hochraffinierten Ölen, wie z. B. Weißölen, entstehen Fettsäuren und ähnliche Produkte, die sich zum Teil über Peroxyde bilden, wie bereits Brauen⁵⁾ nachgewiesen hat. Normalerweise entstehen aber keine Fettsäuren wie Brooks⁶⁾ behauptet, sondern Asphaltogensäuren, wie der Verfasser⁷⁾ gezeigt hat. Auch die öllöslichen Säuren sind keine Fettsäuren. Die Asphaltogensäuren müssen als ungesättigte Oxycarbonsäuren angenommen werden. Wesentlich verschieden sind die Säuren, die unter dem katalytischen Einfluß von Blei entstehen. Digby⁸⁾ konnte nachweisen, daß Seifen, die sich aus diesen Säuren mit Metallen bilden, die weitere Verschlammung wesentlich katalytisch beeinflussen. Den Raffineuren ist diese Erscheinung wohl bekannt, sie haben ja oft genug Gelegenheit zu beobachten, wie Öle, die Spuren von Naphthenseifen enthalten, viel mehr zur Verschlammung neigen als sorgfältig gereinigte Öle.

Früher wurde die Auffassung vertreten, daß es hauptsächlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe seien, die die Schlammbildung verursachen, und man hat geglaubt, daß durch Entfernung derselben vollständig schlammfreie Öle erhalten werden können. So empfiehlt Schwarz⁹⁾, den Turbinenölen durch Behandeln mit Aceton die ungesättigten Verbindungen zu entziehen und sie so beständig zu machen. Durch Schlammbildungsversuche mit so behandelten Ölen, die von Stäger¹⁰⁾ ausgeführt wurden, hat es sich aber gezeigt, daß diese kostspielige Spezialreinigung nicht den gewünschten Erfolg hat. Versuche, die mit einem von Prof. Frank in Berlin ausgearbeiteten und patentierten Verfahren, das auf der Entziehung der ungesättigten Verbindungen mit Methylalkohol beruht, gemacht wurden¹¹⁾, haben ergeben, daß die Wirkung dieses Extraktionsmittels viel spezifischer ist, die damit behandelten Öle viel weniger zur Verschlammung neigen, diese aber nicht vollständig beseitigt werden kann. Bei genauer Untersuchung der extrahierten Produkte in chemischer und physikalischer Richtung ließen sich diese einwandfrei als ungesättigte Verbindungen identifizieren. Auch Waters¹²⁾ hat an Hand vieler von ihm untersuchten Öle gezeigt, daß diejenigen, die nach Jodzahl und Maunenézahl die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthielten, am wenigsten oxydiert werden konnten. Auf Grund aller dieser Untersuchungen läßt sich sagen, daß es bis heute nicht möglich ist, eine bestimmte Gruppe chemischer Individuen als alleinige Ursache der Zer-

setzung von Mineralölen anzusehen. Auch die Behauptung von Rodman, daß die Paraffine die beständigsten Verbindungen seien, ist nach unseren Untersuchungen absolut nicht stichhaltig. Es kommt sehr darauf an, in Mischung mit welch anderen Körperklassen diese im Öl enthalten sind, denn es spielen bei der Zersetzung auch Autoxydationsvorgänge unter Umständen eine wesentliche Rolle. Damit ist wohl deutlich zum Ausdruck gebracht, daß alle Prüfmethoden für Transformatorenöle, die deren Beständigkeit auf Grund der Bestimmung der ungesättigten Verbindungen beweisen wollen, als durchaus unzuverlässig zu bezeichnen sind.

Im folgenden möchte ich noch einige Bemerkungen machen über die Art und Weise, wie die Oxydation überhaupt einsetzt. Es ist von verschiedenen Seiten behauptet worden, daß zuerst eine Polymerisation stattfinde, und erst die polymerisierten Körper durch weitere Sauerstoffaufnahmen zu Säuren oxydiert werden und dabei in niedermolekulare Verbindungen zerfallen. Durch Untersuchungen von Stäger und Bohnenblust wurde aber nachgewiesen, daß dem nicht so ist. Es konnte einwandfrei, sowohl an Naphthenen als an Methanölen, gezeigt werden, daß zuerst Säuren entstehen, und erst nach einer bestimmten Zeit die Schlammbildung zu beobachten ist. Untersuchungen, die über 1000 Std. ausgedehnt wurden, und bei denen die Säurebildung täglich verfolgt worden ist, zeigten auch, daß wir es dabei nicht mit einem kontinuierlichen Vorgang zu tun haben, sondern mit einem stufenweisen. Während einer bestimmten Zeit wird durch Sauerstoffaufnahme die Säurebildung gefördert, die nachher während mehreren Tagen nicht mehr weitergeht, wobei dann aber eine Ausflockung von Schlamm zu beobachten ist. Nachher geht die Säurebildung allerdings wieder weiter. Ähnliche Beobachtungen liegen vor von Siebenbeck¹³⁾ über die Oxydation von Paraffin. Die Verfolgung der Säure- und Schlammbildung während 1000 Std. unter dem katalytischen Einfluß von verschiedenen Metallen zeigen die Kurvenbilder Figg. 1 u. 2 (s. S. 478). Daraus ist deutlich ersichtlich, daß die beiden Vorgänge nicht im gleichen Sinne verlaufen, auch dann nicht, wenn man den Prozentgehalt an Asphaltogensäuren im Schlamm berücksichtigt. Ich möchte mich an dieser Stelle nicht weiter über den katalytischen Einfluß von Metallen auf Mineralöle auslassen, sondern nur darauf aufmerksam machen, daß die entstehenden Reaktionsprodukte bei allen untersuchten Metallen die gleichen waren wie ohne Katalysator, ausgenommen Blei.

Nach diesen kurzen allgemeinen Bemerkungen möchte ich zur Besprechung der Verteerungszahl, die heute in verschiedenen Ländern offiziell als Prüfmethode für Transformatorenöle zugelassen ist, übergehen. Kissling¹⁴⁾ hatte zuerst erkannt, daß die üblichen physikalischen Methoden zur einwandfreien Begutachtung von Turbinenölen nicht genügen, und führte deshalb die Verteerungszahl ein. Die ursprüngliche Ausführungsform zu deren Bestimmung hat im Laufe der Zeit verschiedene Abänderungen erfahren, auf die ich hier jedoch nicht eingehen möchte; im folgenden berücksichtigte ich nur die neueste Vorschrift für die Versuchsbedingungen¹⁵⁾. Es wurde weiter oben gesagt, daß die bei der Oxydation von Mineralölen entstehenden Produkte nicht einheitlicher Natur sind, und der Transformatorenschlamm sich aus den verschiedensten Körperklassen zusammensetzt. Als Haupteinwand gegen die Begutachtung solcher Öle auf Grund der Verteerungszahl kann daher angeführt werden,

⁵⁾ E. T. Z. 1914, 145.

⁶⁾ The Non Benzenoid Hydrocarbons, New York 1922.

⁷⁾ Bulletin des S. E. V. 15, 93 [1924].

⁸⁾ Journ. Inst. Elect. Eng. 53, 146 [1915].

⁹⁾ Z. ang. Ch. 26, 385 [1919].

¹⁰⁾ Helv. chim. acta 6, 386 [1923].

¹¹⁾ Stäger, Helv. chim. acta 6, 893 [1923].

¹²⁾ U. S. Bureau of Standards Bulletin 7, 365 [1911]; Circular 99 [1920].

¹³⁾ Petroleum 18, 1193 [1923].

¹⁴⁾ Ch.-Ztg. 80, 982 [1906] usw.

¹⁵⁾ Holde, Kohlenwasserstoffe und Fette, 6. Aufl. 1924.

dass diese zum mindesten einseitig ist, da dadurch ja nur die sauren Reaktionsprodukte erfasst werden. Es hat sich aber durch die im Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie. ausgeführten und in der Zwischenzeit von verschiedenen Seiten bestätigten Versuche gezeigt, dass die beiden Vorgänge, wie schon bemerkt, nicht im gleichen Sinne verlaufen. Diese Erkenntnis ist denn auch von verschiedenen elektrotechnischen Verbänden bei der Aufstellung ihrer Prüfvorschriften berücksichtigt worden. In den Kurvenbildern Figg. 1 u. 2 sehen wir deutlich, dass die Schlammbildung eigentlich erst dann recht einsetzt, wenn die Säurebildung schon mehr oder weniger zum Stillstand gekommen ist. Diese Beobachtungen sind vor allem in neuester Zeit durch die amerikanischen Untersuchungen bestätigt worden, und ich hatte während eines längeren Aufenthaltes in den Vereinigten Staaten reichlich Gelegenheit, mit verschiedenen führenden Leuten zu sprechen,

muß ich nochmals auf die beiden Kurvenbilder Figg. 1 u. 2 hinweisen und wiederholen, dass die Säurebildung kein kontinuierlicher Vorgang ist. Damit ergibt sich eine weitere Schwierigkeit bei der Anwendung der Verteerungszahl, das ist die willkürliche Unterbrechung nach einer bestimmten Anzahl von Stunden. Ich möchte hier noch vorweg nehmen, dass es nach unserer Ansicht absolut unmöglich ist, die sich abspielenden Reaktionen durch irgendwelche Mittel zu beschleunigen und die Prüfzeit dadurch abzukürzen. Alle neuen Vorschläge für Prüfmethoden tendieren denn auch nach Dauerprüfungen. Von dem großen Zahlenmaterial, das uns zur Verfügung steht, möchte ich hier zwei Werte anführen. Zwei Öle mit der absoluten gleichen Verteerungszahl von 0,07 % ergeben in einem Glasgefäß unter den gleichen Bedingungen an der Luft während 1000 Std. erhitzt, nach Fällen mit bei 50° siedendem Benzin, in einem Fall 2,7 %,

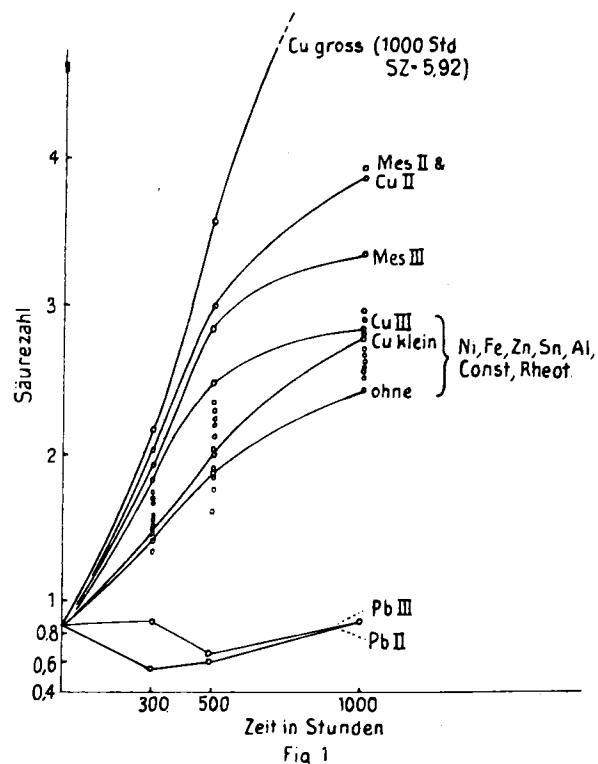


Fig. 1

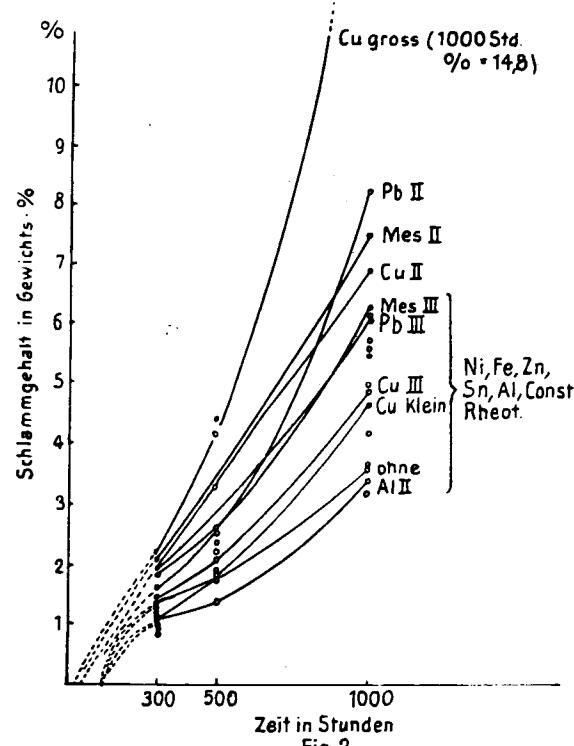


Fig. 2

deren Untersuchungen sich mit den unserigen decken, und die als Folge davon die Verteerungszahl verwerfen. So sagt Snyder in seiner Eingabe an die American Society for Testing Materials, dass die Verteerungszahl nicht zu gebrauchen sei, weil sie bei ihren Untersuchungen deutlich nachgewiesen hätten, dass der Schlamm nicht einen ausgesprochenen sauren Charakter habe, sondern sogar unter Umständen mehrheitlich neutral sein könne. Wir haben in einer großen Zahl von Schlammuntersuchungen je nach dem Alter der Transformatoren und der Art und Weise des Betriebes zeigen können, dass nur etwa 50 bis 60 % verseifbare Anteile darin enthalten sind. Snyder schlägt daher als Prüfmethode für Transformatorenöle seinen sogenannten Life Test vor. Ich möchte hier nicht in die Kritik desselben eintreten, sondern nur darauf hinweisen, dass auch dieser absolut unzuverlässige Resultate ergibt, weil dabei nur der Schlamm und nicht die Säurebildung berücksichtigt wird. Eine vollkommene Prüfmethode muss unbedingt mindestens diese beiden Punkte berücksichtigen (siehe italienische und schweizerische Prüfvorschriften).

Inwieweit die oben gemachten Bemerkungen richtig sind, möchte ich an einigen Beispielen erläutern. Dabei

im andern 0,14 % Schlamm bei entsprechenden Säurezahlen von 0,92 und 0,10. Am besten lässt sich jedoch beweisen, dass die Schlammbildung mit der Verteerungszahl nichts zu tun hat, wenn man einen ganz extremen Fall herausgreift, nämlich die Oxydation eines Weißöles oder eines Paraffins. Im ersten Falle ergab sich eine Verteerungszahl geblasen von 0,93 %, mit Natriumsuperoxyd oxydiert von 0,12 %, jedoch bei 1000 stündigem Erhitzen an der Luft bei 112°, sowie bei Sludge Test keine Spur von Schlamm. Dabei muß noch nachgetragen werden, dass beim Blasen mit Sauerstoff in einer Vorlage 4,5 % flüchtiger Säuren, beim Michie Test dagegen 6,3 % flüchtiger Säuren aufgefangen werden konnten. Interessant in dieser Beziehung war auch das Verhalten von verschiedenen Paraffinen. So wurde z. B. bei einer solchen Probe nach 42 Tagen bei 120° an der Luft erhitzt noch absolut kein Schlamm beobachtet, dagegen war die Säurezahl auf 49 angestiegen, und zwar, wie schon früher gesagt, auch in dem Falle nicht kontinuierlich, sondern entsprechend den Siebenecischen Beobachtungen. Die Verteerungszahl war 1,14 % ohne Berücksichtigung der flüchtigen Säuren.

Damit komme ich auf einen weiteren Punkt zu

sprechen, den Zusammenhang zwischen Verteerungszahl und Raffinierungsgrad und das verschiedene Verhalten von Methan- und Naphthenölen in dieser Beziehung. Auf Grund langjähriger Untersuchungen kann heute gesagt werden, daß mit steigendem Raffinierungsgrad die Verteerungszahl bis zu einem bestimmten Wert zurückgeht und dann wieder ansteigt, und zwar unterschiedlich für die beiden Gruppen von Mineralölen. Fig. 3 gibt eine schematische Darstellung der Verhältnisse, wobei I das Schaubild für Methan- und II für Naphthenöl ist. Der Umkehrpunkt bei Methanölen ist viel ausgesprochener, während Naphthenöle in der Beziehung nicht so empfindlich sind. Wenn wir uns auf dem aufsteigenden Ast der Kurve befinden, dann neigen die Öle bei der Oxydation ausschließlich zur Säurebildung und vor allem zur Bildung niedermolekularer flüchtiger Reaktionsprodukte. Wir haben es in dem Falle mit einer destruktiven Oxydation zu tun, bei der sich auch große Mengen von Peroxyden bilden, wie weiter unten in anderem Zusammenhange besprochen werden wird. Beim gewöhnlichen Verschlammungsprozeß haben wir es aber mit einer oxydativen Polymerisation, also einem total verschiedenen Vorgang zu tun. Diese Erscheinung läßt sich wohl so erklären: Bei der forcierten Raffination findet im Öl ein verhältnismäßig starkes „Cracking“ statt, d. h. die Kohlenwasserstoffe werden zu niedrig molekularen Verbindungen abgebaut, oder die Molekülverbände werden zum mindesten so gelockert, daß das Öl außerordentlich empfindlich wird für Oxydationen und daher sehr leicht in niedrig molekulare Säuren übergeht. Ein solches Cracking ist ja auch von Grün und Wirth¹⁶⁾ für die Oxydation von Paraffin angenommen worden. Es scheint aber, daß das nicht erst bei der nachträglichen Oxydation der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, sondern schon während der Raffination stattfindet oder zum mindesten doch dabei vorbereitet wird. Aus Fig. 3 ist auch deutlich ersichtlich, daß Naphthenöle in der Beziehung weniger empfindlich sind, jedoch schließlich ähnliche saure Reaktionsprodukte bilden. Im Zusammenhang möchte ich Stellung nehmen gegen die Behauptung von Schwarz und Marcusson¹⁷⁾, die bei ihrem neuen Vorschlag zur Bestimmung der Verteerungszahl bei Transformatorenöl ohne Durchleiten von Sauerstoff sagen, daß das Blasen mit Sauerstoff keinen Einfluß auf das Resultat ausübe. Diese Bemerkung ist nur beschränkt richtig, nämlich für den absteigenden Ast der Fig. 3. Sobald wir über den kritischen Punkt hinausgekommen sind, ist das Einblasen von Sauerstoff außerordentlich gefährlich, wie an Hand des folgenden Beispiels gezeigt werden soll. Ein Öl hatte nach 70stündigem Blasen mit Sauerstoff eine Säurezahl von 2,8, nach Blasen mit Luft 1,9, beim Erhitzen an der Luft dagegen nur 0,4, wobei wiederum die flüchtigen Säuren nicht berücksichtigt sind.

Weiter oben wurde bereits gesagt, daß die Oxydation von Autoxydationsvorgängen und Bildung von Peroxyden begleitet sein kann. Es ist nicht möglich, analytisch diesen Vorgang zu erfassen. Um ihn jedoch einigermaßen verfolgen zu können, wurde versucht, ihn an seinen Wirkungen zu studieren. Da in den Transformatoren sehr viel Faserstoffe, vor allem Baumwolle als Isoliermaterialien vorhanden sind, so wurde auch diese für den Zweck ausgewählt, und zwar in Form von Garn. (Die Bänder geben oft unzuverlässige Werte infolge von Webfehlern usw.; ich bin darum auch Gegner der Bänderprobe, wie sie Holdé beschreibt.) Bei der Peroxydation wird Sauerstoff in aktiver Form frei, der die eingelegte Baumwolle sehr stark angreift, d. h. oxydiert und in Oxycellulose überführt. Es wurde versucht, diese direkt nach der Methode der Kupferzahl zu bestimmen und gleichzeitig die damit zusammenhängende Abnahme der Zerreißfestigkeit zu messen. Das Garn wurde auf Kupferdorne aufgewickelt genau so wie es im Transformatortor vorhanden ist. Es sei hier folgendes Beispiel für zwei Öle A und B angeführt mit verschiedenen Behandlungsweisen:

Verteerungszahl

A) 1. Kupferzahl nach Abzug der Cellulosezahl nach 1000 Std. im Glasgefäß unter Durchleiten von Sauerstoff auf 112° erhitzt	9,2	0,12 %
2. Nur an der Luft erhitzt (gleiche Bedingungen wie 1.)	5,9	0,12 %
B) Gleiche Bedingungen wie A) 2.	0,7	0,11 %

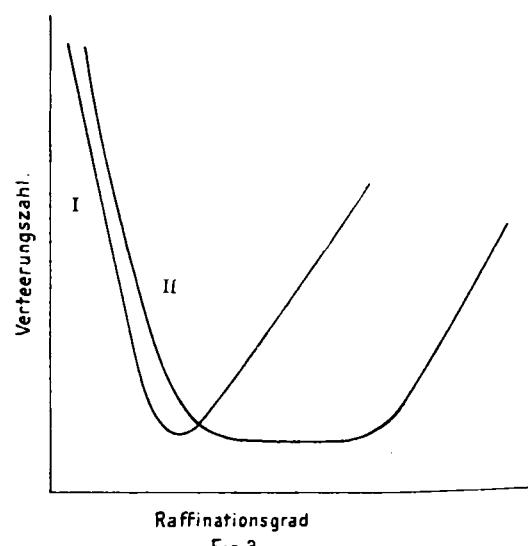


Fig. 3

Die Zerreißfestigkeit des Garnes war folgende:

Festigkeit nach 100 Std. in Öl A) 1.	0 g
" " 100 " " A) 2.	56 g
" " 100 " " B)	225 g

Die Festigkeit im Anlieferungszustand war 240 g (obige Werte sind Mittelwerte aus 15 Bestimmungen).

Auch aus dieser Zusammenstellung ergibt sich wiederum, daß die Verteerungszahl über das Verhalten eines Öles in der Beziehung nichts aussagt, weil durch sie eben einseitig nur die Säuren bestimmt werden, und alle anderen, speziell diese außerordentlich gefährlichen Zwischenreaktionsprodukte nicht erfaßt werden. Unter Bezugnahme auf Fig. 3 ist hier zu sagen, daß z. B. bei II, wo keine wesentlichen Differenzen in der Verteerungszahl auftreten, gewaltige Unterschiede gerade im Angriff auf Baumwolle beobachtet worden sind. Es ist an dieser Stelle nicht gut möglich, auf diese Frage weiter einzugehen. Ich wollte lediglich darauf aufmerksam machen, daß die Ausführungen der Herren von der Heiden und Type¹⁸⁾ sehr einseitig sind, und daß vor allem die verschiedenen Reaktionsprodukte bei der Zersetzung von Transformatorenölen durch die Verteerungszahl nicht erfaßt werden, und diese damit auch kein einwandfreies Kriterium für die Zulässigkeit eines solchen Öles ist.

Nachdem im vorhergehenden die Verhältnisse bei Transformatorenölen gestreift worden sind, möchte ich kurz auf die Turbinenöle zu sprechen kommen, die ja auch mit der Verteerungszahl begutachtet werden sollen. Die Oxydationsprodukte bei diesen sind prinzipiell die-

¹⁶⁾ Z. ang. Ch. 36, 125 [1923].

¹⁷⁾ Mitt. d. Materialprüfungsamtes 39, 283 [1921].

¹⁸⁾ Z. anorg. Ch. 44, 853 [1924].

selben wie bei der Verschlammung im Transformator. Es soll daher hier nicht mehr gesprochen werden über die Zusammenhänge zwischen Verteerungszahl und wirklich beim Betrieb entstehenden Zersetzungproduktten. Diese haben für den Betrieb von Dampfturbinen nicht die gleiche Bedeutung wie im Transformator. Während sie bei letzterem die richtige Wärmeabfuhr verhindern, oder die Isolation zerstören, ist bei Turbinen vor allem die Bildung von Emulsionen und damit eine Störung der Schmierfähigkeit bedenklich. Während bei der Reibung hauptsächlich die Oberflächenspannung gegen Luft und Metall eine Rolle spielt, so muß bei Dampfturbinenölen vor allem auch noch die Oberflächenspannung gegen Wasser berücksichtigt werden, die sich wieder wesentlich verschieben kann nach einer bestimmten Betriebsdauer, da die entstandenen Reaktionsprodukte sie wesentlich verändern können¹⁹⁾. Das Öl zeigt also nach einer bestimmten Zeit unter Umständen eine total verschiedene Emulgierbarkeit mit Wasser. Dabei ändert sich auch die Benetzungskraft des Öles gegenüber Metall, die nach Dallwitz-Wegener²⁰⁾ eine sehr wichtige Eigenschaft eines Schmieröles ist und nach dessen Vorschlag auch besonders bestimmt werden soll. Es ist an dieser Stelle unmöglich, alle diese Fragen auch nur aufzuwerfen, es soll hier ausschließlich darauf aufmerksam gemacht werden, wie kompliziert das ganze Problem ist, und wie wenig man sich auf einseitige Laboratoriumsversuche verlassen darf. Bei der Schmierung im Lager sollen die Molekularkräfte das Abreißen des Ölfilmes verhindern. Gewisse kolloidale Stoffe, die sich speziell an der Oberfläche ansammeln, helfen den Film nach Dukam und Bowrey²¹⁾ beständig machen. Nach diesen Autoren sind aber gerade die Oxydationsprodukte solche Stoffe. Sie wären also von diesem Standpunkte aus als günstig zu bezeichnen, dagegen sind sie es hauptsächlich, die auch die Emulsionen sehr beständig machen, so daß sich Wasser und Öl sehr schwer trennen, speziell wenn das Wasser alkalihaltig ist. Aus diesem Grunde ist es auch absolut zwecklos, die Emulgierbarkeit bei angelieferten Ölen mit destilliertem Wasser zu prüfen, da das Resultat vollständig verschieden sein kann von demjenigen mit gebrauchten Ölen und alkalischem Wasser oder Kochsalzlösung. Es ist heute ganz unmöglich zu sagen, welche Gruppen von Verbindungen den größten Einfluß in dieser Richtung ausüben, da das vorliegende Versuchsmaterial keinen verallgemeinernden Schluß zuläßt; um so gefährlicher ist es, die Begutachtung nur auf Grund einer Gruppe von Reaktionsprodukten durchzuführen. Aus einer großen Reihe von Versuchen, die im Chemischen Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie. vergleichsweise mit dem sogenannten Herschel-Test²²⁾ durchgeführt worden sind, seien hier einige erwähnt:

	Säurezahl	Verteerungszahl	Wasser	Emulsionen mit 1% NaCl	1% NaOH
A	1,2	0,6	5% nach 30 Min. 4% " 1 Std.	50% nach 30 Min. 30% " 1 Std.	98% nach 1 Std. 65% " 2 "
B	0,4	0,33	3% " 30 Min. getrennt nach 1 Stunde	6% " 30 Min. 2% " 1 Std.	100% " 1 " 100% " 2 "

¹⁹⁾ S. Gurwitsch, Die wissenschaftl. Grundlagen der Erdölverarbeitung, Berlin 1924.

²⁰⁾ Petroleum 19, 1247 [1923].

²¹⁾ Engineering 1923, 353.

²²⁾ Bestimmte Mengen Wasser und Öl werden bei etwa 50° 30 Minuten mit einem Rührer (1500 Touren pro Minute) durcheinander gewirbelt und dann nach 20 Minuten die Emulsion gemessen.

Diese beiden Öle sind aus dem gleichen Rohmaterial hergestellt, nur verschieden destilliert worden. Das Öl B hat wohl eine kleinere Säure und Verteerungszahl und ist auch in seiner Emulgierbarkeit gegen Wasser besser. Gegenüber Natronlauge verhält es sich aber gerade umgekehrt. Aber nicht nur die Art und Weise der Destillation spielt eine große Rolle, sondern vor allem auch die Filtration, wobei das Resultat nicht nur vom verwendeten Filtermedium, wie Fullererde, Filtrol oder Silicagel abhängig ist, sondern auch von der Anzahl der Filtrationen durch ein und dasselbe wie z. B. die folgenden Werte zeigen:

	Säurezahl	Verteerungszahl	Prozent Wasser	Emulsionen 1% NaCl	1% NaOH
2. Filtration	0,29	0,25	Trennung in 16 Min.	Trennung in 15 Min.	100% nach 1 Std.
4. "	0,04	0,08	Trennung in 5 Min.	Trennung in 10 Min.	Trennung in 30 Min.
5. "	0,07	0,08	Trennung in 1 Min.	Trennung in 2 Min.	Trennung in 3 Min.

In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß Säuren mit Seitenketten wesentlich weniger stabilisierend wirken als Säuren ohne Seitenketten. Wir haben bei der Besprechung des Transformatorenöles schon darauf aufmerksam gemacht, wie stark die Verteerungszahl abhängig ist vom Raffinierungsgrad; das spielt natürlich bei Turbinenölen ebenfalls eine gewaltige Rolle.

Die neuesten Untersuchungen des Verfassers und die Erfahrungen der Praxis zeigen im weiteren, daß auch die Emulsionsprobe sogar mit Natriumchlorid und Natronlauge ausgeführt, keinen Anhaltspunkt gibt über das Verhalten des Öles im Betrieb. Wir haben oft solche Fälle in den Händen gehabt, die bei gleicher Verteerungs- und Säurezahl und bei sehr guten Emulsionsproben mit allen Reagenzien nach gleicher Betriebsdauer plötzlich ganz verschiedene Emulgierfähigkeiten aufwiesen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den großen Versuchen, die in Amerika gemeinschaftlich von Ölfachmännern und Betriebsleuten in Kraftwerken durch das Schmierölkomitee gemacht worden und in einem großen Rapport bereits publiziert worden sind²³⁾. Auch bei diesen ausgedehnten Untersuchungen konnte kein Zusammenhang zwischen den üblichen chemischen und physikalischen Konstanten und den Betriebsergebnissen gefunden werden. Aus diesem Grunde schlägt der Verfasser des erwähnten Berichtes einen sogenannten „Sludge Accelerator“ vor, in dem er die zu prüfenden Öle längere Zeit unter Betriebsbedingungen hält und die so gebildeten Verschlammungsprodukte von Zeit zu Zeit bestimmt. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei gewissen Ölen das Wasser eine große Rolle spielt bei der Zersetzung. Auf diesem Wege konnte er einigermaßen vergleichbare Resultate, die sich auch mit den Betriebserfahrungen mit den gleichen Ölen deckten, erhalten. Im weiteren konnte aber auch die oben angeführte Beobachtung wieder bestätigt werden, daß die Säurebildung kein kontinuierlicher Vorgang ist, und sich damit auch ganz verschiedene Verhältnisse für die Emulgierbarkeit einstellen. Da die Verteerungszahl nur die nach dem Erhitzen auf 120° gebildeten und gravimetrisch bestimmten Säuren darstellt, ohne auf die Zusammenhänge zwischen Raffinierungsgrad und Verteerungszahl und die damit zusammenhängenden Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, so muß sie zu Trugschlüssen führen. Damit ist diese Prüfmethode aber auch nicht geeignet zur Begutachtung von Turbinenölen.

²³⁾ Funk, Lubrication, National Electric Light Association, New York 1924.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Verteilungszahl nicht geeignet ist zur Begutachtung von Transformatoren- und Turbinenölen, da sie nur einseitig die unter den genannten Bedingungen entstehenden sauren Reaktionsprodukte erfaßt, die ihrerseits nur zum geringsten Teil im Zusammenhang stehen mit den Betriebsverhältnissen und den dabei entstehenden Reaktionsprodukten.

Da die Vorgänge außerordentlich verwickelter Natur sind, können nur Dauerprüfmethoden, unter dem Betrieb angepaßten Bedingungen, zum Ziele führen, solange man nicht eindeutig die Verbindungen bestimmen kann, die

die Ursache der oxydativen Zersetzung sind, was wohl im Hinblick der starken Abhängigkeit von Raffination und Filtration vorläufig unmöglich sein wird.

Nachwort. Zum Artikel der Herren von der Heyden und Type in der Zeitschrift für angewandte Chemie 44, 853 [1924] möchte ich noch folgende Richtigstellung anbringen:

Die Einführung von Stickstoffen in Transformatoren wurde nicht, wie die Autoren angeben, von der General Electric Co. empfohlen, sondern von der Westinghouse Co. (siehe Journal of the American Institute of Electrical Engineers, Electric. World Vol. 81, 747 [1923] und verschiedene Druckschriften der Firma. [A. 17.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Nebenprodukte Acetylen.

S. E. Company, San Franzisko (Kalif.). Schwelen oder Verkohlen von Schieferkohle, Braunkohle u. dgl. bei niedriger Temperatur, wobei die feuchte Gutssäule infolge abwärts gehenden Zuges des Schwelmittels von der Schwelzone von oben nach unten durchwandert und, solange die Schwelzone nicht bis an das untere Ende gelangt ist, hier kühlt gehalten wird und hier die Destillationserzeugnisse abgezogen werden, 1. dad. gek., daß der Gutssäule ein brennender Strom von brennbarem Gas und Luft zugeführt und das Weiterziehen der Verschmelzungszone durch Ausgleichung der Heizwirkung und des Volumens des brennenden Zuges der Gase, die durch die Kohlensäule in der Weitergangsrichtung jener Zone ziehen, gegen die Kühlwirkung der Feuchtigkeit in der Weitergangsrichtung geregelt wird. — 2. gek. durch die Erzeugung einer Gasverbrennungszone über der Kohlensäule in einem geschlossenen, senkrechten Langraum zwecks Einleitung und Erhaltung einer Entschmelzungszone in dem Raume, und Niederführen dieser Entschmelzungszone durch die ganze Kohlensäule. — 3. dad. gek., daß zur Erzeugung der Verbrennungszone aus dem Verschmelzungsvorgange stammende Abfallgase benutzt und mit Luft gemischt verbrannt werden, wobei der Luftsatz so gering gehalten werden kann, daß die Gase nicht vollständig verbrennen, sondern das brennende Gasgemisch reduzierende Wirkung ausübt. — Bei dem Verfahren wird große Wärmesparnis durch Ausnutzung der Wärme des exothermen Schwelvorganges erzielt. Da ferner die Verschmelzung bei niedriger Temperatur vor sich geht und die Produkte, ohne nochmals erhitzt zu werden, abgesaugt werden, so ist die Ausbeute an Ölen besonders gut. Zeichn. (D. R. P. 406 409, Kl. 10 a, vom 27. 11. 1923, ausg. 22. 11. 1924, vgl. Chem. Zentr. 1925 I 1548.) dn.

Thomas Malcolm Davidson, Ruislip, Middlesex (Engl.). Stehende Retorte zur trockenen Destillation (Verkokung) von Kohle und kohlehaltigen Stoffen, 1. dad. gek., daß die mit der Beschickung in Berührung kommenden Retortenflächen oder Teile derselben beständig auf und ab bewegt werden, um die Beschickung frei zu halten, so daß sie in der Längsrichtung der Retorte wandern und sich dicht setzen kann. — 2. dad. gek., daß sie eine zweite oder innere Wandung hat, die der Länge nach in Abschnitte zerlegt ist, welche auf und ab bewegt werden. — 3. Stehende Retorte mit einem sich durch die ganze Retorte oder durch einen Retortenteil erstreckenden Gasauslaßrohr, dad. gek., daß dieses Rohr in Abschnitte zerlegt ist, die auf und ab bewegt werden. — Durch die Einrichtung wird ein gleichmäßiges Wandern der Kohlensäule herbeigeführt und einem Hängenbleiben und Verstopfen vorgebeugt. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 411 471, Kl. 26 a, vom 1. 11. 1923, ausg. 31. 3. 1925.) dn.

Dr.-Ing. Robert Mezger, Stuttgart. Vorrichtung zur Reinigung der Destillationsdämpfe von sauren Ölen (Phenolen) mittels Alkalilauge im Dampfstrom, 1. dad. gek., daß ein System von Kolonnenböden nach dem an sich bekannten Prinzip der Rektifikationskolonnen in den Dampfstrom saurer

Steinkohlenteerfraktionen derart eingeschaltet wird, daß dieser Dampf die Kolonnenböden durchstreicht, während in der entgegengesetzten Richtung Natron- oder Kalilauge in geeigneter Konzentration eingeführt wird, die auf ihrem Wege unter Aufnahme von sauren Ölen (Phenolen) aus den Destillationsdämpfen und organischen Kondensaten sich in die entsprechenden Natrium- oder Kaliumverbindungen der Phenole verwandelt. — 2. dad. gek., daß die Mischung von organischen Kondensaten und den Natrium- oder Kaliumverbindungen der Phenole in einem unten angefügten Sammelbehälter durch eine Dampfbrause unter völliger Ausnutzung des Reaktionsmittels in Mischung bleibt. — 3. dad. gek., daß die gebildete Mischung aus Reaktionsprodukt und organischen Kondensaten durch einen Siphon, dessen einer Schenkel mit dem Dampfraum der Vorrichtung und dessen anderer Schenkel mit der Atmosphäre in Verbindung steht, zur gründlichen und fortlaufenden Scheidung in eine Scheideflasche üblicher Konstruktion abgeführt wird. — Durch die Vorrichtung gelingt es, die Destillationsdämpfe im kontinuierlichen Betriebe von sauren Ölen vollständig zu befreien. Zeichn. (D. R. P. 407 001, Kl. 12 q, vom 17. 2. 1924, ausg. 9. 12. 1924, vgl. Chem. Zentr. 1925 I 1667.) dn.

Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz, Montrouge, Seine, Frankr. Nasser Gasmesser. Die vorliegende Erfindung betrifft einen nassen Gasmesser mit sogenanntem umgekehrten Gasweg, bei welchem das Gas, anstatt daß es in das Innere der Trommel durch ein gekrümmtes Rohr nach Art eines Siphons geleitet wird und aus der Trommel durch in seinen äußeren Wänden angebrachte Öffnungen austritt, durch diese äußeren Öffnungen eindringt, um durch andere Kanäle in einer Kugelkappe auszutreten, in welcher sich die Mündung des nach Art eines Siphons gebogenen Entleerungsrohres befindet. Letzteres bringt den Auslaß der Trommel in Verbindung mit dem Auslaß des Apparates. Zeichn. (D. R. P. 411 478, Kl. 42 e, vom 9. 4. 1924, Prior. Frankreich 21. 4. und 27. 11. 1923, ausg. 30. 3. 1925.) dn.

4. Öl, Feuerung, Heizung.

Firma Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, Erfinder: Walter Braumüller, Berlin-Pankow. Chargievorrichtung für elektrische Schmelzöfen, 1. gek. durch eine allseitig bewegbar, von einem schwenkbaren, am Ofengehäuse befestigten Ausleger (c) getragene Mulde (h), mittels welcher das Schmelzgut in die Nähe der Elektroden gebracht wird. — 2. dad. gek., daß der Handgriff des Muldenträgers mittels eines beweglichen Kabels (i) geerdet ist. — 3. dad. gek., daß die Mulde in einer an sich bekannten Weise an- und abklemmbar am Muldenträger befestigt ist. — Die Vorrichtung ermöglicht das leichte Einbringen des Einsatzes in die Nähe der Elektroden, wobei das Bedienungspersonal gegen die Einwirkung des elektrischen Stromes geschützt ist. (D. R. P. 411 383, Kl. 21 h, vom 6. 12. 1923, ausg. 20. 3. 1925.) dn.

