

zu mindest Anregung eines Moleküls entspricht: Einsteins Quantenäquivalenzgesetz<sup>5)</sup>. Als primärer Vorgang ist hiernach bei den photochemischen Reaktionen ein energieaufnehmender Prozeß anzunehmen. Sehr häufig tritt derselbe in Gestalt einer wohldefinierten endothermen chemischen Reaktion in die Erscheinung, z. B. als:

$$\begin{aligned} \text{Br}_2 &= 2 \text{Br} - 46\,000 \text{ cal} \\ \text{Cl}_2 &= 2 \text{Cl} - 57\,000 \text{ cal} \\ \text{H}_2 &= 2 \text{H} - 84\,000 \text{ cal} (?) \end{aligned}$$

an die sich dann die verschiedensten mehr oder weniger exothermen Folgereaktionen anschließen können.

Es ist nun leicht ersichtlich, daß nur solche Strahlen diese endothermen Primärreaktionen auslösen können, deren Energiequanten groß genug sind, um die in der Wärmetönung dargestellten Energiemengen den einzelnen Molekülen zu liefern, deren  $N \cdot h\nu$  also größer ist als die Wärmetönung der Reaktion. Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, können bei den angeführten Reaktionen daher die kleinen Quanten des ultraroten und roten Lichtes niemals eine Wirkung ausüben, wenn die Strahlen auch in noch so großer Intensität angewandt würden, denn mehrere Quanten können sich nicht auf ein Molekül vereinigen. Das Licht der gelben Natriumlinie hat bereits genügend große Quanten ( $N \cdot h\nu = 48\,218 \text{ cal}$ ), um die Dissoziation des Brommoleküls in die Wege zu leiten, ist aber auf die andern Reaktionen, wenn nicht andere Energiequellen hinzukommen, ohne jeden Einfluß. Das Licht des äußersten Ultravioletts würde sämtliche angeführte chemische Reaktionen zur Durchführung bringen können — wenn es absorbiert wird. Licht, das nicht absorbiert wird, weil der betreffende Stoff in dem Spektralgebiet eben nicht gefärbt ist, kann auch keine Arbeit leisten. Absorption ist Voraussetzung für photochemische Wirkung! Die Absorption braucht aber nicht notwendigerweise von dem chemisch reagierenden Stoffe selbst getätigkt zu werden. Man kennt zahlreiche Fälle — einer von großer praktischer Bedeutung ist die Anwendung der durch einen roten oder gelben Farbstoff für dies Spektralgebiet empfindlich gemachten „sensibilisierten“ photographischen Platte —, in denen ein fremder das Licht absorbernder Stoff als Übermittler der Energie wirkt, da er selbst augenscheinlich nichts mit ihr anzufangen weiß.

Wenn die bestrahlte chemische Verbindung zu stabil ist, um von der Quantenenergie der betreffenden Strahlung zertrümmert oder zur Umsetzung angeregt zu werden, so wird die absorbierte Strahlung sich in Wärme umwandeln, das heißt die Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle erhöhen, wodurch dann exotherme Reaktionen beschleunigt werden können (auch ohne daß die Wärme durch Verteilung der Energie auf viele Moleküle schon messbar geworden wäre).

Der mittlere Wärmeenergieinhalt der Moleküle beträgt an und für sich bereits etwa  $3 R \cdot T$  bis  $12 R \cdot T = 6 \cdot T$  bis  $24 \cdot T \text{ cal}$  pro Mol, bei Zimmertemperatur also etwa 1800 bis 7200 cal. Das sind Werte von der Größe der Energiequanten des ultraroten Lichts. Für die eigentlichen photochemischen Reaktionen spielt demnach der Wärmeinhalt der Moleküle nur eine untergeordnete, wenn auch nicht zu vernachlässigende Rolle.

Nach diesen vergleichenden Betrachtungen wird nun mehr verständlich, weshalb gerade die Strahlen der Wellenlängen etwa  $0,8-0,2 \mu$  vorzugsweise chemische Wirkungen entfalten, die ultraroten Strahlen aber besonders als Wärmestrahlen in die Erscheinung treten. Daß unser Auge, dessen Tätigkeit ja auch auf photo-

<sup>5)</sup> Vgl. die Zusammenfassung „Fortschritte der Photochemie“, W. Meidinger, Z. ang. Ch. 38, 1029 [1925].

chemischen Reaktionen beruht, nur für das Gebiet bis  $0,4 \mu$  empfindlich ist, dürfte vielleicht damit zusammenhängen, daß die Natur gezwungen ist, zur alsbaldigen Zerstörung des Bildes die eingetretene photochemische Umwandlung rasch wieder rückgängig zu machen, und dies bei den — bildlich gesprochen — alles gleich kurz und klein schlagenden ultravioletten Strahlen mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist, als bei den Strahlen des sichtbaren Gebiets. Die ultravioletten Strahlen werden schon in der Hornhaut, genau wie im Glas, absorbiert und in Wärme umgewandelt, ohne chemische Wirkung entfalten zu können.

Für den Chemiker wird aus der Betrachtung der Tabelle nun auch anschaulich geworden sein, wie es möglich ist, auf Grund der Quantentheorie sowohl aus photochemischen Untersuchungen, wie aus Elektronenstoßversuchen (bei denen unmittelbar die Anregungsspannung  $V$  abgelesen werden kann) Schlüsse auf die Größe von Wärmetönungen zu ziehen, die rein chemisch oft nicht fassbar sind oder nur mit großer Ungenauigkeit sich messen lassen<sup>6)</sup>.

Zum Schluß sei noch an einem vor kurzem von M. Bodenstein und H. Lütke Meyer<sup>7)</sup> untersuchten Beispiel rein qualitativ gezeigt, wie die verschiedenen Spektralgebiete entsprechend der Größe ihrer Quanten ganz verschiedene, sogar entgegengesetzte photochemische Wirkungen haben können. Die Bildung des Bromwasserstoffs aus Brom und Wasserstoff im Gasraum geht im Dunkeln erst bei Temperaturen von über  $250^\circ$  mit merkbarer Geschwindigkeit vor sich, durch Belichtung mit rotem bis grünem Licht aber wird die Bildungsgeschwindigkeit auf das 300fache beschleunigt, so daß in solchem Licht die Reaktion bereits bei  $180^\circ$  mit merkbarer Geschwindigkeit verläuft. Ultraviolettes Licht dagegen zerlegt den gebildeten Bromwasserstoff, da seine Quanten groß genug sind, um das recht stabile Molekül HBr zu zersprengen, wozu die Quanten des roten Lichts nicht ausreichen. Bei Belichtung mit ultravioletthaligem weißen Licht werden demnach die beiden photochemischen Reaktionen der Bildung und Zersetzung des Bromwasserstoffs miteinander wetteifern und nach einiger Zeit zu einer Art Gleichgewichtszustand<sup>8)</sup> führen. [A. 237.]

## Über Isolieröle.

Von Dr. HANS STÄGER.

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

(Eingeg. 8. Nov. 1925.)

Anlässlich der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg wurde in der Fachgruppe für Brennstoff und Mineralölchemie auf Verlassung der Gemeinschaftsstelle für Schmiernittel des Vereins deutscher Eisenhüttenleute eine Diskussionsversammlung über Transformatoren- und Turbinenöle abgehalten. An derselben beteiligten sich Vertreter der Konstruktionsfirmen, Ölfachleute und vor allem Verbraucher solcher Öle. In dem einleitenden Referate betonte Baum, Düsseldorf, daß gerade auf diesem Gebiete in letzter Zeit von verschiedenen Seiten sehr viel gearbeitet wurde. Es sei aber nach seiner Auffassung fraglich, ob sich all die Mühe lohne.

<sup>6)</sup> Vgl. die zahlreichen Arbeiten von J. Franck und Mitarbeitern, z. B. G. Cario und J. Franck, Über die Zersetzung von Wasserstoffmolekülen durch angeregte Quecksilberatome, Z. f. Phys. 11, 161 [1922].

<sup>7)</sup> Z. physik. Ch. 114, 208 [1924].

<sup>8)</sup> Solche „Gleichgewichte“ sind u. a. von A. Coehn u. K. Stuckardt, Z. physik. Ch. 91, 722 [1916], genau untersucht worden.

In der vorliegenden Arbeit sollen einige der wichtigsten Punkte herausgegriffen werden, die wohl in den Sitzungen der anschließend an die Diskussion gewählten Kommission zur Sprache kommen werden. Es handelt sich nach unserer Auffassung bei den Isolierölen vor allem um zwei grundsätzliche Punkte: Die elektrische Festigkeit und die Oxydationserscheinungen bei Mineralölen. Bei den Turbinenölen spielt naturgemäß der erstgenannte Punkt keine Rolle, dagegen ist auch bei diesen der zweite von großer Bedeutung, vor allem im Zusammenhang mit den bei der Oxydation entstehenden Reaktionsprodukten und den durch diese beeinflußten Eigenschaften der Schmierfähigkeit und des Emulsionsvermögens. Alle diese Erscheinungen sind nicht nur von momentaner Wichtigkeit für die etwaige Ausarbeitung von Lieferungsbedingungen, sondern es kommt ihnen prinzipielle wissenschaftliche Bedeutung zu. Aus diesem Grunde dürfte es sich auch lohnen, zur Erforschung der Erscheinungen noch weitere Mühe und Arbeit zu verwenden.

Im folgenden soll allgemein nicht von Schalter- und Transformatorenölen gesprochen werden, sondern von Isolierölen; damit soll ausgedrückt sein, daß es sich um Mineralöle handelt, die in der Elektrotechnik als Isoliermaterial gebraucht werden. Inwiefern in diesem Sammelnamen auch gewisse gemeinsame Eigenschaften begründet sind, wird weiter unten zu zeigen sein.

#### Die elektrische Festigkeit von Ölen.

Der Maschinenbau hat mit steigenden konstruktiven Ansprüchen auch an seine Baumaterialien verschärft Forderungen stellen müssen. So kam es, daß heute die Festigkeitslehre von Metallen sehr entwickelt ist und dem Konstrukteur für seine Berechnungen die nötigen Grundlagen liefert. Die rasche Entwicklung der Hochspannungstechnik verlangte entsprechende Untersuchungen über die elektrische Festigkeit der zur Verfügung stehenden Isoliermaterialien. Die neueren Forschungen beschäftigen sich daher intensiv mit diesem Gebiet, und die letzten Jahre haben große Umwandlungen in der Anschauung über das Verhalten von Dielektriken im elektrischen Feld zur Folge gehabt. Die ersten Vorstellungen lehnten sich an die mechanische Festigkeit, indem man annahm, daß ein Isoliermaterial im elektrischen Felde ähnlich belastet werde wie ein Körper von mechanischen Kräften. Wenn die Feldstärke einen bestimmten Wert, die Bruchbeanspruchung, überschreite, dann werde das Isoliermaterial zerstört. Es ist heute aber allgemein bekannt, daß dünne Schichten viel höhere elektrische Beanspruchungen ertragen als dicke. Die Bruchbeanspruchung kann somit nicht als eine Materialkonstante aufgefaßt werden.

Wesentlich verschieden verhalten sich in elektrischen Feldern die verschiedenen Aggregatzustände. Während Luft als Dielektrikum eine definierte elektrische Festigkeit hat, kann Öl bei gleichen Bedingungen alle möglichen Werte für die Durchschlagsfestigkeit aufweisen. Welch große Unterschiede in der Beziehung auftreten können, zeigt eine Untersuchung von Hayden und Steinmetz<sup>1)</sup>, deren Resultat in Fig. 1 ersichtlich ist. Die Durchschläge in Öl wurden in einem sehr großen Quantum durchgeführt, damit die Zerstörung desselben nicht eine entscheidende Rolle spielen konnte. Auch bei festen Isoliermaterialien läßt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den bekannten physikalischen Konstanten, wie Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit und elektrischer Festigkeit ermitteln.

<sup>1)</sup> Journal of the A. J. E. E., Vol. 53, 38 [1924].

Beim Durchschlag eines gasförmigen Dielektrikums wird heute allgemein die Stoßionisation angenommen, und die bezüglichen Theorien haben die Erkenntnisse über den Vorgang auch wesentlich zu fördern vermocht. Wenn eine Wechselspannung an zwei Elektroden angelegt wird, zwischen denen sich ein Gas befindet, so entsteht ein reiner Verschiebungsstrom. Wenn die Spannung sinusförmig verläuft, entsteht ein um 90° voreilender Strom, der wattlos ist und keine praktisch bemerkbaren Leistungsverluste verursacht. Wesentlich anders liegen

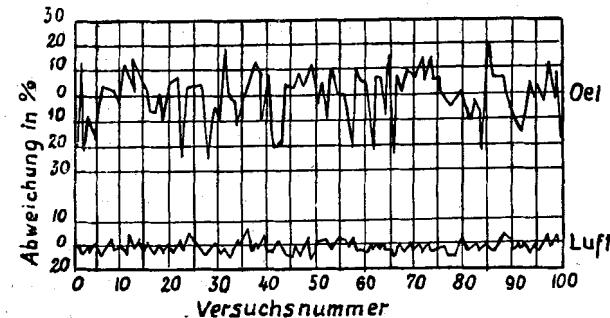


Fig. 1.

die Verhältnisse bei festen oder flüssigen Dielektriken. Ersetzen wir das Gas zwischen den Elektroden z. B. durch Öl, dann ist der durch die Wechselspannung erzeugte Strom nicht mehr genau um 90° verschoben. Die so entstehende Wattkomponente verursacht die dielektrischen Verluste, die das Isoliermaterial erwärmen. Elektrisch gute Isolatoren sind schlechte Wärmeleiter, und so kann es möglich sein, daß das Wärmegleichgewicht im Isolator gestört wird und derselbe infolge örtlicher Überhitzung einen Defekt erleidet. Diese von K. W. Wagner<sup>2)</sup> und Steinmetz<sup>3)</sup> vertretene Auffassung des elektrischen Durchschlages als einer Wärmezersetzung ist von verschiedenen Autoren angegriffen worden, enthält aber wohl die große Grundwahrheit über diesen Vorgang. In der bereits oben erwähnten Abhandlung von Hayden und Steinmetz sagen diese Forscher, daß es überhaupt sehr fraglich sei, ob flüssige Dielektrika eine definierte Durchschlagsfestigkeit aufweisen können. Sie nehmen an, daß der Durchschlag in Öl infolge von Inhomogenitäten eingeleitet werde, indem z. B. Ölanteile verschiedener Leitfähigkeit in die Funkenstrecke hineingezogen werden und dadurch Strömungen im Feld mit großer lokaler Dichte entstehen. Dadurch können örtliche Erwärmungen auftreten und die Folge davon ist eine Gasentwicklung, die dann schließlich zum Durchschlag führt. Zipp<sup>4)</sup> nimmt an, daß Öl ein Gemisch von organischen Verbindungen mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten sei und daß auch wieder die dadurch verursachte Inhomogenität den Durchschlag einleite. Aus Versuchen aus dem Phys. Lab. der A.-G. Brown, Boveri ergibt sich, daß die Dielektrizitätskonstante beim gleichen Öl stark abhängig ist von der Temperatur. So wurden an einem beliebig herausgegriffenen Beispiel folgende Werte gemessen:

Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Leitfähigkeit
20°	1,3	$38,2 \cdot 10^6$ Ohm/ccm
30°	1,44	37,2
40°	1,7	33,6
50°	2,5	24,1

Auch Brückmann<sup>5)</sup> behauptet, daß der Durchschlag durch Inhomogenitäten eingeleitet werde und daß nicht

<sup>2)</sup> Journal of the A. J. E. E. 41, 1034 [1922].

<sup>3)</sup> Electr. World 865 [1922].

<sup>4)</sup> Ingenieur-Ztg. 279 [1923].

<sup>5)</sup> E. T. Z. 43, 453 [1923].

feuchte Fasern allein in Betracht kommen. Er machte eine Versuchsreihe mit Transformatorenöl, das Spuren von Ricinusöl enthielt und konnte nachweisen, daß der Durchschlag in Form eines Überschlages längs der Grenzfläche der Medien verschiedener Dielektrizitätskonstanten erfolgte. Solche Grenzflächen können, wie in vorliegendem Falle, leicht bei Mischungen von Ölen entstehen. Wie oben gezeigt wurde, ist es auch möglich, daß Schichten mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten durch ungleichmäßige Erwärmung in ein und demselben Öl entstehen. Sorgé<sup>6)</sup> hat nachgewiesen, daß die elektrische Festigkeit auch vom Elektrodenmaterial abhängig ist. So bewirkten Silber und Zink die höchsten, Eisen und Messing die niedrigsten Durchbruchsfeldstärken. In einer ausführlichen Arbeit untersucht Draeger<sup>7)</sup> die Einflüsse der Eigendissoziation und der ultravioletten Strahlen auf die Leitfähigkeit und kommt zum Schluß, daß Eigendissoziation und Ionisation beim Durchschlag den weit geringeren Einfluß ausüben als die Leitfähigkeit, die z. B. durch elektrolytische Verunreinigungen verursacht wird. In der Auswertung seiner Versuche stützt er sich auf die Hypothese von Günther-Schulze und kommt zur Überzeugung, daß durch schwer bewegliche Ionen großer Reibung Dampfbahnen in der Flüssigkeit gebildet werden, in denen leichter bewegliche Ionen mit größerer mittlerer freier Weglänge Stoßionisation bewirken.

Mit diesem Überblick sollte gezeigt werden, wie in jüngster Zeit die verschiedensten Forscher sich bemühten, die sehr komplizierten Verhältnisse beim elektrischen Durchschlag von flüssigen Dielektriken zu erklären, ohne jedoch irgendwelche Stellung zu den verschiedenen prinzipiellen Hypothesen nehmen zu wollen. Nach unserer Auffassung läßt sich der ganze Vorgang nicht auf eine einfache Formel bringen, sondern es müssen zu seiner Erklärung die verschiedensten Momente berücksichtigt werden. Vor allem darf man nicht ohne weiteres annehmen, daß die elektrische Festigkeit von Isolierölen eindeutig im Zusammenhang stehe mit der chemischen Konstitution derselben. Diese kann wohl die Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante oder ähnliche physikalische Konstanten bedingen. Wie wir aber oben gesehen haben, ist die elektrische Festigkeit verursacht durch das Zusammenwirken aller dieser Konstanten und durch Erscheinungen, die nicht durch diese ausgedrückt werden können.

Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn wir berücksichtigen, daß die heute als Isolieröle gebrauchten Mineralöle hygroskopisch sind und im Betriebe immer mehr oder weniger Wasser enthalten. Dem System Wasser-Öl und dessen elektrischen Eigenschaften sind eine Menge sehr interessanter Arbeiten gewidmet worden, und es dürfte an dieser Stelle interessieren, auch einen kurzen Überblick darüber zu erhalten. Das Lösungsvermögen für Wasser ist für die verschiedenen Erdölfraktionen verschieden. Grosschuff<sup>8)</sup> hat gezeigt, daß Kerosin bei 18° nur 0,005% Wasser zu lösen vermag. Nach Angaben des gleichen Autors soll die Löslichkeit bei Transformatorenöl 3—5mal größer sein als bei Kerosin. Mit der Temperatur nimmt das Lösungsvermögen bedeutend zu<sup>9)</sup>. Gemessen wurden Erhöhungen bis auf das 20fache in einem Temperaturintervall von 18—94°. Die elektrische Festigkeit wird durch das Wasser, das im Öl enthalten ist, wesentlich beeinflußt. Die

grundlegenden Untersuchungen über diesen Gegenstand wurden seinerzeit von Hirobe, Ogawa und Kubo<sup>10)</sup> durchgeführt. Von diesen Autoren wurde nachgewiesen, daß ein vollständig reines und trockenes Transformatorenöl eine Durchschlagsfestigkeit von 230 bis 250 kV/cm aufweist, gemessen zwischen Kugelelektroden von 20,7 mm Durchmesser. Durch eine Wasser- aufnahme von  $1/10000$  soll der Sättigungsgrad bereits erreicht sein, womit eine Reduktion der Durchschlagsfestigkeit auf etwa 39—40 kV/cm verbunden sein soll. Bei

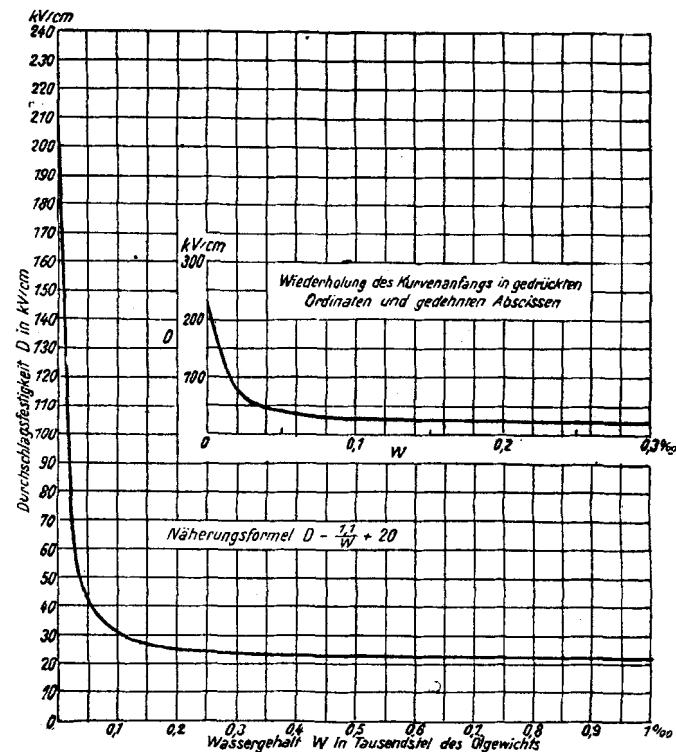


Fig. 2.

Durchschlagsfestigkeit D in kV/cm eines Isolieröles nach den Verbandsrichtlinien, abhängig von seinem Wassergehalt W in Tausendsteln des Ölge wichts.

diesen Untersuchungen hat es sich schon gezeigt, daß ganz geringe Mengen Wasser ein sehr starkes Abfallen der elektrischen Festigkeit bedingen. In einer ausführlichen Arbeit wurde die gleiche Frage von Fries<sup>11)</sup> behandelt. Dieser Forscher stellte eine ähnliche Abhängigkeit vom Wassergehalt fest. Vor allem wurde als Grundlage der Untersuchung dafür gesorgt, ein mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln gereinigtes Öl zu erhalten. Als maximale Durchschlagsfestigkeit ergab sich für ein solches 230 kV/cm. Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit von stufenweise zugesetztem Wasser. Es zeigt sich auch hier, daß ein sehr starker Abfall der elektrischen Festigkeit bei einem Wassergehalt von etwa 0,1% auftritt. Was für die weitere Betrachtung sehr wichtig ist, ist die Tatsache, daß das Öl bei einem Wassergehalt von 0,1% seine Sättigung erreicht hat und damit gleichzeitig eine minimale Durchschlagsfestigkeit von 22 kV/cm aufweist. Fries hat in seinen Untersuchungen eine große Aufmerksamkeit auf den Verteilungsgrad des Wassers im Öl gelegt und gibt an, daß die Wasserkügelchen von der Größenordnung  $10 \mu$  sind bei einem Gehalt von 0,1%. Er hat auch nachgewiesen, daß Fäserchen sich nicht mit Wasser vollsaugen, sondern dieses sich als Tropfen auf

<sup>6)</sup> Arch. f. Elektrotech. 13, 189 [1924].  
<sup>7)</sup> Arch. f. Elektrotech. 13, 366 [1924].  
<sup>8)</sup> Z. Elektroch. 348 [1911].  
<sup>9)</sup> Ch. Ztg. 46, 1154 [1922].  
<sup>10)</sup> Report Nr. 25 of the Third Section of the Imperial Dep. of Communication. Siehe auch Electr. World 68, 1301 [1916] oder Le Genie Civil 70, 179 [1917].

<sup>11)</sup> Wissenschaftl. Veröffentlichungen a. d. Siemens-Konzern 1, 41 [1921].

der Oberfläche derselben festsetzt. Schröter<sup>12)</sup> konnte feststellen, daß Wassertröpfchen von  $5 \mu$  Durchmesser sich schwebend im Öl erhalten können. Bei Anlegen der Spannung werden sie aber sofort in das elektrische Feld hineingezogen. Er hat auch einen wesentlich höheren Maximalwert, nämlich 340 kV/cm für zweimal über gehärteten Filtern gereinigtes Transformatorenöl gemessen. Der Verfasser<sup>13)</sup> hat seinerzeit darauf aufmerksam gemacht, daß angenommen werden muß, daß ein Teil des Wassers gelöst im Öl vorhanden ist und ein Teil suspen-

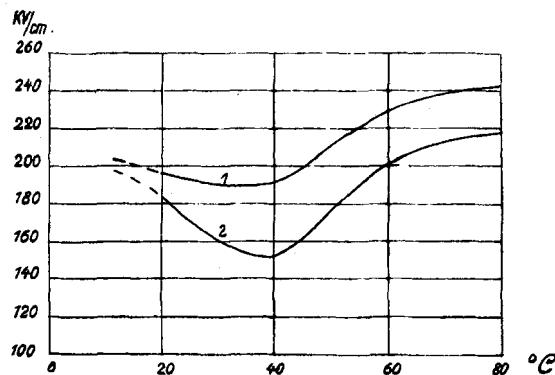


Fig. 3.

dert als Öltröpfchen bis zu einem maximalen Durchmesser schwebend sich als Emulsion halten kann. Möglicherweise ist sogar die Annahme berechtigt, daß Wasser in Form von Flüssigkeitshüllen solvatähnlich oder oberflächenadsorptiv im Öl enthalten ist. Damit in Übereinstimmung wären die Versuche von Shrade<sup>14)</sup>, der nachweisen konnte, daß beim langsamen Erhitzen von wasserhaltigem Öl zwei Maxima für die Durchschlagsfestigkeit festzustellen sind, beim ersten ist das mechanisch mit dem Öl gemischte, beim zweiten das adsorptive Wasser entfernt worden. Für die Einleitung des Durchschlages ist das gelöste oder adsorptive Wasser nicht von primärer Bedeutung, da derselbe erst eingeleitet wird, wenn eine Unstetigkeitsfläche vorhanden ist, so daß das Dielektrikum gestört ist. Das würde auch übereinstimmen mit der oben angegebenen Theorie von Draeger betreffend die Ausbildung der Dampfbahnen, in denen die Stoßionisation auftreten kann. Die neueste Publikation von Geman<sup>15)</sup> bringt eine sehr interessante Betrachtungsweise. Er geht von der elektrostatisch begründeten Annahme aus, daß die Wasserkugeln in starken elektrischen Feldern eine Streckung erfahren, gewissermaßen zu Fäden ausgezogen werden. Sobald sich diese gegenseitig berühren, entsteht ein Wasserkanal im Öl, der als leitende Verbindung zum Durchschlag zwischen den Elektroden führt. Da wir es mit einem System elektrischer Dipole zu tun haben und diese die Tendenz aufweisen, sich mit den gegenseitigen Polen aneinander zu legen, so wird die Kanalbindung noch erleichtert werden. Unter der Annahme nun, daß 60–70 % der Entfernung der Elektroden durch die Streckung überbrückt werden können, läßt sich die so errechnete Kurve der Abhängigkeit der Durchschlagsfestigkeit in Funktion vom Wassergehalt mit der von Fries<sup>16)</sup> experimentell festgestellten nahezu zur Deckung bringen. Als niedrigster Wert für die Durchschlagsfestigkeit erhält Geman<sup>17)</sup> aus seiner Rechnung 27 kV/cm, was mit den 22 kV/cm, die Fries<sup>16)</sup> festgestellt hat, gut übereinstimmt. Auch bei dieser Überlegung ist

zu sagen, daß als Grundlage angenommen werden muß, daß die eine Komponente des Systems, das Wasser, erst von einer bestimmten Teilchengröße an seine volle Wirkung ausüben kann. In Fig. 3 gibt Kurve 1 den Verlauf der Durchschlagsspannung eines im Vakuum ausgekochten Öles in Abhängigkeit von der Temperatur. Für Kurve 2 hatte man vor der Durchschlagsprüfung das Öl zwei Stunden über destilliertem Wasser als Bodenkörper stehen lassen. Man beobachtet wohl eine Reduktion der elektrischen Festigkeit, der Verlauf der Kurve bleibt aber derselbe. Das im Öl enthaltene Wasser ist in diesem Falle wohl nur als hochdisperse (gelöst oder adsorptiv) Wasser enthalten, so daß keine Unstetigkeitsfläche ausgebildet worden ist, die zu einer starken Reduktion der Durchschlagsfestigkeit führen würde. Ähnlich verhielt sich auch Öl, durch das man Wasser durchtropfen ließ. Daraus ergibt sich für die Praxis, daß Kondenswasser, das z. B. vom Deckel abtropft und durch das Öl durchfällt, nicht sehr gefährlich ist für die elektrische Festigkeit. Viel bedenklicher ist Wasser, das bei höheren Temperaturen gelöst im Öl enthalten war und bei der Abkühlung sich langsam über den hochdispersen Verteilungszustand zu größeren Tropfen kondensiert. Dabei ist wiederum die hochdisperse Phase die gefährlichste.

Für den Betrieb von Transformatoren, vor allem in Freiluftstationen, wurde oft die Befürchtung ausgesprochen, die sich durch die Untersuchungen von Fries<sup>16)</sup> zu bestätigen scheint, daß die elektrische Festigkeit von Isolierölen sich sehr stark mit der Luftfeuchtigkeit ändert, so daß bei Schwankungen im Wassergehalt der Luft sehr leicht Störungen in solchen Anlagen auftreten könnten. In neuester Zeit hat auch Rodman<sup>18)</sup> diese Zusammenhänge untersucht und früher sind Mitteilungen darüber von Stäger gemacht worden<sup>17)</sup>. Um die Verhältnisse möglichst der Praxis anzupassen, wurden bei der A.-G. Brown, Boveri die Untersuchungen an einem im Freien aufgestellten Transformatoren während zwei Jahren durchgeführt. In Fig. 4 ist das Ergebnis derselben zusammengestellt. Linienzug a bedeutet die Änderung der Durchschlagsspannung während der Versuchszeit; b gibt die Änderung der Temperatur und c die Schwankungen der Luftfeuchtigkeit. Trotz starken Schwankungen im Wassergehalt der Luft während dieser zwei Beobachtungsjahre ist die Durchschlagsfestigkeit des Öles praktisch konstant geblieben. Von Bedeutung für diese Gleichmäßigkeit ist wohl die Tatsache, daß bei dieser Versuchsanordnung eine Änderung im Verteilungsgrad des Wassers, das im Öl enthalten war, nicht eintreten konnte.

Für den Winterbetrieb von Freiluftstationen ist im weiteren von großer Bedeutung, die Bildung von Eis aus dem im Öl gelösten Wasser. Die sich bei tiefer Temperatur bildenden Eisschüppchen können sich unter Umständen schwebend im Öl erhalten und verursachen dadurch Inhomogenitäten, die zu Durchschlägen führen können. Es muß daher unbedingt die Forderung gestellt werden, daß das spezifische Gewicht des Öles kleiner ist als dasjenige von Eis bei 0 °, also kleiner als 0,916. Linn<sup>19)</sup> hat Versuche in dieser Richtung im Betriebe der Duquesne Light Company in Pittsburgh durchgeführt und festgestellt, daß diesem Punkt große Aufmerksamkeit geschenkt werden muß.

In der vorliegenden Zusammenstellung der neuesten Untersuchungen über die elektrische Festigkeit von Mineralölen sollte ein kurzer Überblick gegeben werden über den heutigen Stand der Untersuchungen, um noch kurz auf

<sup>12)</sup> Arch. f. Elektrotech. 12, 67 [1923].

<sup>13)</sup> Stäger, Bull. des S. E. V. 15, 8 [1924].

<sup>14)</sup> Journ. of the Franklin Inst., Heft 191, 513 [1925].

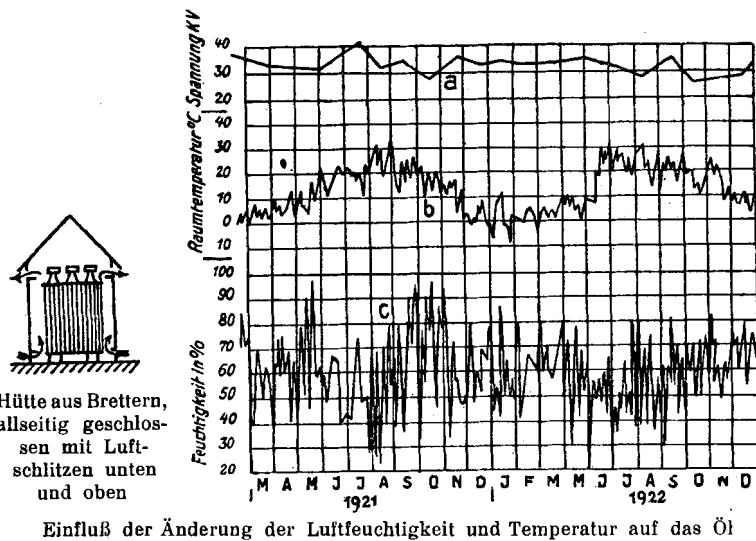
<sup>15)</sup> Z. f. Physik 33, 789 [1925].

<sup>16)</sup> Electr. Journ. 22, 216 [1925].

<sup>17)</sup> Bull. des S. E. V. 15 [1925].

<sup>18)</sup> Electr. World 85, 819 [1925].

die heute üblichen Prüfvorschriften und Lieferungsbedingungen einzugehen. Die Normen zur Lieferung von Schalter- und Transformatorenöl der meisten nationalen Verbände schreiben eine bestimmte Durchschlagsfestigkeit für den Anlieferungszustand vor. Sie wollen sich dadurch eine gewisse minimale Isolierfähigkeit der Öle garantieren lassen. Nach allem, was oben besprochen wurde, ergibt sich wohl, daß solche Vorschriften für die Praxis sehr geringen Wert haben. Ein neuer Standpunkt über diese Frage wurde von der Normalienkommission



Hütte aus Brettern,  
allseitig geschlos-  
sen mit Luft-  
schlitzen unten  
und oben

Einfluß der Änderung der Luftfeuchtigkeit und Temperatur auf das Öl im Verbrauchstransformator, der längere Zeit außer Betrieb stand.

Fig. 4.

- a) Durchschlagsspannung des Öles, Kugelentfernung 5 mm, Kugeldurchmesser = 12,5 mm.
- b) Raumtemperatur in Grad Celsius.
- c) Relative Feuchtigkeit in % mit Hygrometer gemessen.

des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins eingenommen. In den von diesem herausgegebenen Lieferungsbedingungen wird vollständig auf die Bestimmung der Durchschlagsspannung verzichtet, dafür wird das Öl einer Dauerspannungsprobe ausgesetzt. Die Prüfung selbst wird in folgender Weise durchgeführt: Als Funkenstrecke wird die Kugelfunkenstrecke mit einem Abstand von 5 mm und 12,5 mm Kugeln verwendet. Um alle Einflüsse von etwaigen beim Eingießen in das Prüfgefäß mitgerissenen Luftblasen auszuschalten, wird vor dem Anlegen der Spannung 30 Minuten gewartet. Nach dieser Zeit wird die Wechselspannung eingeschaltet und von 0 bis 30 kV effektiv gesteigert mit einer Geschwindigkeit von 1 kV/sec. Diese Spannung wird 30 Minuten konstant gehalten, und während der letzten 5 Minuten dürfen keine Funkenentladungen irgendwelcher Art auftreten. Durch den langen Spannungseinfluß sollen alle Strömungsscheinungen und Zufälligkeiten möglichst ausgeschaltet sein. Ist ein Öl stark feucht, so läßt sich die Spannung nicht so hoch steigern, oder es treten Vorentladungen auf. In einem solchen Falle ist das Öl vor der Verwendung unbedingt zu trocknen, während im andern Falle von einer Vakuumtrocknung abgesehen werden kann, da der Wassergehalt nur so minimal ist, daß er den gewünschten Minimalwert nicht überschreitet<sup>19)</sup>.

Als Zusammenfassung zu diesen Ausführungen über die elektrische Festigkeit an Isolierölen ist zu sagen: Die Kenntnis des Vorganges des Durchschlages eines elektrischen Funken durch das Öl ist heute noch nicht vollständig. Die bedingenden Faktoren sind

<sup>19)</sup> Mineralöle f. Schalter u. Transformatoren. Verlag SEV u. Rascher, Zürich (1925).

so verschiedener Art, daß nicht ein einziger der vorgeschlagenen Erklärungsversuche die Frage zu lösen vermag. Da aber die einzelnen Ursachen noch nicht einwandfrei bekannt sind, hat es auch keinen praktischen Wert, die Durchschlagsspannung zu bestimmen, sondern es soll durch eine Dauerspannungsprobe von Isolieröl ein gewisser Minimalwert gefordert werden, der auch als Grundlage für die Konstruktionen von Transformatoren und Schaltern festzulegen ist.

#### Die Oxydationserscheinungen bei Mineralölen.

Die Lebensdauer eines Mineralöles im Transformatormit im wesentlichen ab von der Oxydationsmöglichkeit durch den Luftsauerstoff und der Betriebstemperatur. Damit eine große Betriebssicherheit gewährleistet ist, muß dafür gesorgt werden, daß die Auswahl so erfolgt, daß die für diesen Zweck günstigsten Öle auch wirklich zur Verwendung kommen. Es sind mit steigenden Beanspruchungen auch entsprechend verschärzte Vorschriften erlassen worden, da man bemüht war, die nachträglich im Betriebe auftretende Verschlammung der Öle im Laboratorium zu kontrollieren.

Alle die verschiedenen Verfahren sollen hier nicht eingehend besprochen werden, sondern lediglich gewisse Vorschläge, die zum Teil in der Diskussionsversammlung in Nürnberg behandelt worden sind. Maßgebend für den Verlauf der Zersetzungsvorgänge ist zum Teil die Zusammensetzung des Öles im Anlieferungszustand. Die raffinierten Mineralöle sind entweder reine Paraffin- oder reine Naphthenöle oder dann Gemische von beiden. Grundlegende Untersuchungen über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen sind vor allem von H a r r i e s<sup>20)</sup> und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden. Die Oxydation von Paraffin wurde studiert von K e l b e r<sup>21)</sup>, der mit verschiedenen Katalysatoren arbeitete und einwandfrei nachweisen konnte, daß die Oxydation mit Sauerstoff allein immer erst nach einer gewissen Zeit einsetzte. Diese Verzögerungsscheinungen werden uns weiter unten nochmals beschäftigen. G r ü n<sup>22)</sup> hat in verschiedenen Arbeiten seine Versuche über die Oxydation von Paraffin bei höheren Temperaturen und verschiedenen Versuchsbedingungen behandelt und als Reaktionsprodukte Wachsester, höhere Alkohole und Fettsäuren feststellen können. Von ihm konnte auch gezeigt werden, daß durch bestimmte Wahl der Versuchsbedingungen ein Kohlenstoffatom nach dem andern wegoxydiert werden kann, bis man schließlich Ameisensäure erhält.

Bei der Oxydation von Naphthenen sollen nach G u r w i t s c h<sup>23)</sup> keine Naphthensäuren, sondern viel kompliziertere Säuren gebildet werden. C h a r i t s c h k o f f<sup>24)</sup> bezeichnete sie als Polynaphthen- oder Asphaltogenäuren.

Wie schon oben bei der Besprechung der G r ü n-schen Versuche gesagt worden ist, können bei Paraffin

<sup>20)</sup> Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen. Springer, 1916.

<sup>21)</sup> B. 53, 66 [1920].

<sup>22)</sup> Z. ang. Ch. 33, 296 [1920]; 36, 125 [1923].

<sup>23)</sup> Wissenschaftl. Grundlagen der Erdölverarbeitung. Springer, 1924.

<sup>24)</sup> Österr. Chem.-techn. Ztg. 125 [1910].

verschiedene Reaktionsprodukte entstehen je nach den Versuchsbedingungen. Daß tatsächlich auch bei der Oxydation von Paraffinölen bei tieferen Temperaturen hochmolekulare Säuren sich bilden können, wurde von Stäger und Bohnenblust<sup>25)</sup> gezeigt. Aus Reaktionsprodukten, die im Laboratoriumsversuch mit Transformatorenölen mit Paraffinbasis erhalten worden sind, konnten solche Säuren dargestellt werden. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben eine ähnliche Molekulargröße wie bei Säuren, die aus Naphthenbasisölen entstanden sind. Anderseits konnte ebenfalls im Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri bei Druckoxydationsversuchen gezeigt werden, daß sowohl bei Paraffin- als bei Naphthenbasisölen leichtflüchtige, niedermolekulare Säuren schon bei Temperaturen von 110° entstehen können. Öle, die hauptsächlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen zusammengesetzt waren, bildeten unter diesen Bedingungen auch unlösliche Schlammprodukte, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Temperatur	Öl A 110°	Öl B 110°	Öl C 110°
Luft (6 Atm. 24 Std.)			
Säurezahl des filtrierten Öles . . .	0,07	1,61	
Schlammgehalt . . . . .	0%/ <sub>0</sub>	0,27%/ <sub>0</sub>	
Sauerstoff (6 Atm. 24 Std.)			
Säurezahl des filtrierten Öles . . .	0,11	3,96	
Schlammgehalt . . . . .	0,03%/ <sub>0</sub>	1,66%/ <sub>0</sub>	
Sauerstoff (3 Atm. 24 Std.)			
Säurezahl des filtrierten Öles . . .	0,10	3,42	0,13
Schlammgehalt . . . . .	0,17%/ <sub>0</sub>	1,09%/ <sub>0</sub>	0,01%/ <sub>0</sub>

A und C sind Öle mit Naphthenbasis. B mit Paraffinbasis.

An den herausgegriffenen Beispielen zeigt sich deutlich, daß bei der Druckoxydation bei tieferer Temperatur auch beim Öl mit Paraffinbasis verhältnismäßig viel Schlamm gebildet wird, während die beiden Naphthenöle gegen den Oxydationseinfluß verhältnismäßig beständig sind bei den gewählten Bedingungen. Dagegen war es auch möglich, aus diesen Säuren abzuspalten mit Säurezahlen zwischen 650 und 700; diese Säuren sind allerdings nicht weiter untersucht worden.

Bei Oxydationsvorgängen an der Luft ohne irgendwelchen Überdruck oder Durchleiten von Sauerstoff konnte bei Paraffin- und Naphthenölen Schlammbildung festgestellt werden, d. h. also, bei beiden Öltypen treten neben öllöslichen Säuren auch Polymerisationsprodukte auf, die nur teilweise verseifbar und in warmem Öl unlöslich sind<sup>26)</sup>. Diese Feststellung steht im Widerspruch zu den Angaben, die Schläpfer<sup>27)</sup> macht, der in der Zusammenstellung seiner sehr eingehend durchgeführten Versuche zum Schlusse kommt, daß reine Paraffinkohlenwasserstofföle bei der Oxydation Säuren aber normalerweise keine önlöslichen Zersetzungspprodukte bilden.

Der Oxydationsverlauf ist auch stark abhängig vom Raffinationsgrad des Öles<sup>28)</sup>. Es ist durch geeignete Behandlung der Öle bei der Raffination möglich, aus beiden Gattungen sogenannte Weißöle zu erhalten, die gegen Oxydation sehr unbeständig sind und in Berührung mit Luft bei verhältnismäßig tiefer Temperatur ausschließlich in niedermolekulare Säuren übergehen. Für diesen Fall ist ein gewisses Cracking des Öles während des Herstellungsprozesses sehr wohl möglich, und dadurch wird auch die Oxydation erleichtert.

Der Reaktionsverlauf ist also ein sehr komplexer und keinesfalls durch Herausgreifen der Eigenschaften

einer Körperklasse zu erklären. Im Transformator können die Vorgänge noch bedeutend beeinflußt werden durch die darin enthaltenen Faserstoffe, an deren großer Oberfläche eine große Reaktionsfähigkeit zu beobachten ist, wie von Evers<sup>29)</sup> mit Recht zum Ausdruck gebracht worden ist. In diesem Zusammenhange möchte ich auf Vorgänge aufmerksam machen, die bei den heutigen Prüfmethoden nicht erfaßt werden können. Es wurde schon oben darauf aufmerksam gemacht, daß die Art und Weise der Raffination den Verlauf der Oxydationserscheinungen wesentlich beeinflußt. Es konnte vom Verfasser gezeigt werden, daß z. B. die Verteerungszahl mit steigendem Raffinationsgrad (wobei unter Raffinationsgrad verstanden wird ein Behandeln mit entsprechend konzentrierten Säuren und nachfolgend mit verschiedenen Bleichäderen) zurückgeht, um dann von einem bestimmten Punkt an wieder zu steigen. In diesem Zusammenhange ließ sich auch ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Ölarten feststellen. Öle, die stärker raffiniert wurden als bis zum Umkehrpunkt, können unter Umständen bei der Oxydation und Bestimmung der Verteerungszahl Verzögerungerscheinungen aufweisen, so daß die Überraaffination mit Hilfe dieser analytischen Methode nicht festgestellt werden kann; solche Öle sind aber für die Verwendung im Transformator nicht mehr zulässig. Gerade diese Erscheinung läßt sich aber mit der Baumwollprobe sehr gut nachweisen. Bei einer normalen Oxydation während längerer Zeit kann auch kein Ansteigen der Säurezahl beobachtet werden; diese ist nach vergleichenden Versuchszeiten bei dermaßen überraaffinierten Ölen nicht beängstigend hoch. Auch der Gehalt an Schlamm ist sehr niedrig. Die Baumwollprobe, die auf Kupferstäben aufgewickelt und in das zu prüfende Öl eingelegt ist, zeigt eine wesentliche Reduktion der Zerreißfestigkeit. Nach der Evers'schen Auffassung läßt sich diese Erscheinung folgendermaßen erklären: Das Öl sei z. B. gerade so weit raffiniert, daß ein Cracking bei der Raffination noch nicht ausgelöst wurde, so daß das Öl bei normalen Oxydationsbedingungen sich nicht übermäßig zersetzt, sondern alle Anzeichen eines guten Öles (niedere Säurezahl und keine Schlammbildung) aufweist. Die Oxydation in der Baumwollfaser, mit der großen Oberfläche, ist aber bereits derartig stark, daß die Baumwolle dabei zerstört wird. An folgenden zwei Beispielen läßt sich diese Erscheinung einwandfrei zeigen.

	Öl A	Öl A
Verteerungszahl . . . . .	0,09	0,11
Säurezahl nach 500 stündigem Auskochen im Cu-Gefäß nach BBC . . . . .	0,46	0,51
Schlammgehalt . . . . .	0,10%/ <sub>0</sub>	0,08%/ <sub>0</sub>
Reduktion der Baumwollfestigkeit . . .	100,00%/ <sub>0</sub>	35,00%/ <sub>0</sub>

Solche Beispiele könnten in großer Zahl angeführt werden. Interessant ist noch die Beobachtung, die während längerer Betriebszeit in Transformatoren an solchen Ölen gemacht wurde und die oben erwähnte Erscheinung bestätigte. Die bei solchen Vorgängen auftretenden Oxydationsprodukte sind wohl, wie schon früher an anderer Stelle behauptet worden ist, Peroxyde, die durch Autoxydation gebildet worden sind. Wenn wir es mit einer Säurebildung und damit zusammenhängendem Säurefraß zu tun hätten, dann müßten die Ölproben in unmittelbarer Nähe des Baumwollfadens oder Öl, das aus diesem extrahiert worden ist, höhere Säurezahlen aufweisen, was aber nie festgestellt werden konnte. In einem ähnlichen Falle wie dem genannten wurde im Öl, aus dem Prüfgefäß ent-

<sup>25)</sup> Bull. des SEV 15, 415 [1925].

<sup>26)</sup> Siehe Stäger, Helv. Chim. Acta 6, 62 [1923].

<sup>27)</sup> Diss., Eidg. techn. Hochschule, 1925.

<sup>28)</sup> Stäger, Z. ang. Ch. 38, 476 [1925].

<sup>29)</sup> Z. ang. Ch. 38, 650 [1925].

nommen, in der Nähe der Baumwollprobe eine Säurezahl von 0,39 gemessen. Öl, das aus Baumwollfäden extrahiert worden war, zeigte eine solche von 0,41 bei einer Reduktion der Festigkeit um 100% nach etwa 450 Prüfstunden. In früheren Arbeiten des Verfassers wurden schon ähnliche Fälle nachgewiesen, und dort wurde auch gezeigt, daß trotz hoher Säurezahl die Baumwollfestigkeit nicht wesentlich zurückgehen muß. Was diese Baumwollprobe selbst anbetrifft, so ist dazu zu sagen, daß sie keine analytische Prüfung sein will, sondern lediglich Vergleichswerte ergeben soll. Sie ist vor allem in Fällen der Überraffination außerordentlich nützlich. Es ist dabei natürlich der in der Textilindustrie für Garne zulässige Fehler, die sogenannte Ungleichmäßigkeit, die nach folgender Formel berechnet wird:

$$\text{Ungleichmäßigkeit} = \frac{\text{Gesamtmittel} - \text{Untermittel}}{\text{Gesamtmittel}} \cdot 100$$

zu berücksichtigen. Garne mit 5% Ungleichmäßigkeit werden als sehr gleichmäßig bezeichnet.

In der Diskussionsversammlung in Nürnberg wurde von verschiedenen Seiten bemerkt, daß die Verteerungszahl eigentlich nicht dasjenige sei, was man von ihr verlange. Stäger hat schon früher nachgewiesen, daß die Verteerungszahl den komplexen Vorgang, der sich bei der Zersetzung von Mineralölen abspielt, nicht zu erfassen vermag. Über praktische Erfahrungen in dieser Beziehung wurde schon vor fünf Jahren berichtet. Um eine möglichst rasche Prüfmethode zu haben, wurde vorgeschlagen, das Blasen mit Sauerstoff durch eine Oxydation mit Natriumsperoxyd zu ersetzen. Dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile und kann zur Begutachtung von Transformatorenöl nicht verwendet werden. Weiter oben wurde gesagt, daß Kelber bei Paraffin nachweisen konnte, daß die Oxydation ohne Katalysator am Anfang eine Verzögerung erleide. Ähnliche Erscheinungen lassen sich z. B. bei Weißölen gelegentlich beobachten, obschon diese nach Annahme des Verfassers schon bei der Herstellung, wie mehrfach betont, bis zu einem gewissen Grade aufgespalten werden, daher der Oxydation sehr zugänglich sein sollten, so zeigen gerade diese gewöhnlich sehr niedrige Verteerungszahlen mit Natriumsperoxyd. Wir haben aber bereits gesagt und nachgewiesen, daß die geringste Überraffination sehr stark auf Faserstoffe wie Baumwolle einwirken kann. Auch diese Erscheinung würde sich mit der oben gemachten Annahme der Peroxydbildung erklären lassen. Es soll hier noch ein Beispiel zur Ergänzung des früher gegebenen auf Grund der Natriumsperoxydbehandlung angeführt werden:

Verteerungszahl mit $\text{Na}_2\text{O}_2$ . . . . .	0,02
Verteerungszahl geblasen . . . . .	0,76

Bei der Dauerprobe:

Säurezahl nach 100 Std. (110°) . . . . .	1,56
Säurezahl nach 200 Std. . . . .	1,56
Säurezahl nach 300 Std. . . . .	2,69
Abnahme der Fadenfestigkeit: nach 100 Std. . . . .	60%
Abnahme der Fadenfestigkeit: nach 200 Std. . . . .	80%
Abnahme der Fadenfestigkeit: nach 300 Std. . . . .	100%

Wenn man z. B. in diesem Falle die Verteerungszahl mit Natriumsperoxyd zugrunde legen würde, so müßte man dieses Öl als ausgezeichnet qualifizieren. Bei der geblasenen Verteerungszahl ist der Wert schon wesentlich anders. Die Baumwollprobe zeigt wiederum ein ungenügendes Ergebnis. Es muß hier allerdings noch gesagt sein, daß es Öle gibt, bei denen die Abweichung der abgekürzten Verteerungszahl von der geblasenen bei weitem nicht zu groß ist, wie im vorstehenden Beispiele. Damit ist wohl die Unzulänglichkeit der Methode dargetan.

Bei der Wahl der Prüfmethode ist als maßgebender Faktor vor allem auch die Temperatur zu berücksichtigen. Diese Frage ist gegenwärtig von besonderer Bedeutung, da die Prüfmethoden der verschiedenen Länder durch eine im Haag gewählte internationale Kommission begutachtet werden sollen, und aus den noch anzustellenden Untersuchungen eine allgemein gültige Methode zur Prüfung von Transformatorenölen abgeleitet werden soll. Die heute noch übliche englische Sludgemethode, die französische Dauerprüfmethode und das abgekürzte belgische Verfahren arbeiten mit hohen Versuchstemperaturen. Die beiden erstgenannten Prüfungen schreiben 150° vor, die belgischen Vorschriften verlangen gar 200°. Von Stäger<sup>30)</sup> wurde schon früher gezeigt, daß bei Temperaturen über 120° wesentlich andere Reaktionsprodukte entstehen können als bei tieferen Temperaturen. Vor allem werden unter diesen Bedingungen gewöhnlich verhältnismäßig viel flüchtige Säuren gebildet, die aber bei allen Bestimmungen vernachlässigt werden. Bei 200° tritt schon eine starke Zersetzung und Aufspaltung der hochmolekularen Verbindungen ein. Von Schläpffer<sup>31)</sup> wurde neuerdings auch ausdrücklich auf diesen Punkt aufmerksam gemacht. Er nimmt an, daß bei Temperaturen über 120° Seitenketten oxydiert und abgespalten werden und auch bereits gebildete Säuren weiter abgebaut werden können. Die oben erwähnten Prüfmethoden sind schon aus diesem Grunde unzuverlässig. Dazu kommen dann noch gewisse andere Unzulänglichkeiten in der Versuchsanordnung. Auf diese Punkte kann jedoch hier nicht eingegangen werden, da das zu weit führen würde, und ich kann nur auf die oben mehrfach erwähnten Literaturstellen verweisen.

Eine Frage, die oft aufgeworfen worden ist, ist die nach der Gruppe von Verbindungen, welche die Verschlammung des Öles hauptsächlich bedingen. Schwärz<sup>32)</sup> hat seinerzeit nachgewiesen, daß sich durch Aceton gewisse Bestandteile der Mineralöle herauslösen lassen. Die acetonlöslichen Anteile sollen nach seiner Auffassung speziell schädlich sein bei Explosionsmotoren. Unter Zugrundelegung der Verteerungszahl als Maßstab für die Güte von Turbinenölen konnte Schwärz feststellen, daß die acetonlöslichen Anteile die Ursache der Verharzung derselben sein sollen. Die mit Aceton eliminierten Bestandteile haben ein höheres spezifisches Gewicht, ein größeres Lichtbrechungsvermögen und sollen angereichert die sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen enthalten. Die eigentlichen Träger des Verharzungsvermögens machen aber nach Schwärz nur einen Teil des ganzen Acetonextraktes (etwa 25%) aus und bestehen aus dickölichen, harzartigen sauerstoff- und schwefelhaltigen Produkten, die sich von ungesättigten terpenartigen Verbindungen ableiten. Von Stäger<sup>33)</sup> wurde bei einer Reihe von Transformatorenölen die Acetonbehandlung durchgeführt und gezeigt, daß in dem rückständigen Öl sich die normalen Zersetzungprodukte bei einer Dauererwärmung auch weiterhin bildeten. Aus den Acetonextrakten wurden durch Behandlung mit Formaldehyd die formolitbildenden Bestandteile entfernt, und auch das so erhaltene Rückstandsöl gab bei der Erwärmung die bekannten Reaktionsprodukte. Die Zersetzung von solchen Mineralölen kann also nicht allein auf die acetonlöslichen, terpenartigen Verbindungen zurückgeführt werden. Noch deutlicher läßt sich nachweisen, daß nicht eine spezielle Körperlasse für die Verschlammung verantwortlich gemacht

<sup>30)</sup> Helv. Chim. Acta 6, 62 [1923].

<sup>31)</sup> Diss. E. T. H. Zürich, 1925.

<sup>32)</sup> Ch. Ztg. 35, 413 [1911]; Z. ang. Ch. 26, 385 [1913].

<sup>33)</sup> Helv. Chim. Acta 6, 386 [1923].

werden kann, bei der Behandlung der Mineralöle mit Methylalkohol<sup>34)</sup>. Auch diese Raffinate zeigten bei der Oxydation an der Luft unter gleichen Bedingungen wie vorher die gleichen Reaktionsprodukte bei einer Dauerprüfung. Dabei konnte allerdings beobachtet werden, daß die Festigkeitsabnahme der Baumwollproben im Methylalkoholraffinat wesentlich geringer ist, als im Anlieferungszustand.

In Nürnberg drehte sich die Diskussion um eine von Heyd (Witkowitz) vorgeschlagene abgekürzte Methode zur Bestimmung der Beständigkeit von Mineralölen durch Entfernung der ungesättigten Verbindungen mit Schwefelsäure und Bestimmung des Refraktometerwertes. Durch die beiden oben angeführten Arbeiten ist nachgewiesen worden, daß die ungesättigten Verbindungen nicht allein die Ursache der Unbeständigkeit der Mineralöle sind und somit ist deren Bestimmung als analytisches Hilfsmittel nicht zulässig. Bei unseren früheren Versuchen waren die optischen Eigenschaften der Öle auch in Betracht gezogen worden. Wir waren sogar so weit gegangen, daß wir noch die Kompensatorwerte am Refraktometer verfolgten, um noch ein weiteres Charakteristikum zu bekommen. Es ließen sich aber auf diesem Wege durchaus keine Gesetzmäßigkeiten feststellen. So zeigten sich z. B. bei der Druckoxydation verschiedenster Öle trotz ganz verschiedener Zersetzung, die diese Behandlung zur Folge hatte, fast gar keine Unterschiede in den optischen Eigenschaften. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt einige Zahlen als Beleg des eben Gesagten:

	Druckoxydation		
	Luft 6 Atm. 110°	mit Sauerstoff 6 Atm. 110°	Sauerstoff 3 Atm. 110°
Säurezahl A . . . . .	0,07	0,11	0,10
" B . . . . .	1,61	3,96	3,42
" C . . . . .	0,09	0,26	0,16
Schlammgehalt A . . . .	0 0/0	0,03 0/0	0,07 0/0
" B . . . . .	0,27 0/0	1,66 0/0	1,09 0/0
" C . . . . .	0 0/0	0,03 0/0	0,04 0/0
Brechungsindex A . . . .	1,4935	1,4936	1,4937
" B . . . . .	1,5013	1,5013	1,5017
" C . . . . .	1,5048	1,5049	1,5050

Während des Oxydationsvorganges bilden sich im Öl aber auch verhältnismäßig große Mengen ungesättigte Verbindungen, wie früher vom Verfasser durch das starke Ansteigen der Formolitzahl gezeigt werden konnte. Diese ungesättigten Verbindungen werden sich aber im weiteren Verlaufe der Reaktion an dieser beteiligen. Die von Heyd zur Entfernung der ungesättigten Verbindungen im Anlieferungszustand vorgeschlagene Behandlung mit Schwefelsäure könnte schließlich so weit getrieben werden, bis man die schon mehrfach erwähnten überraffinierten Öle erhalten würde, die wie schon gesagt, aber gerade gegen Oxydation sehr unbeständig sind. Die sogenannte Refraktolyse ist für die Begutachtung von Transformatorenölen somit nicht geeignet. Ebensowenig brauchbar ist der Vorschlag von Gault am internationalen Kongreß im Haag. Er will die Öle spektroskopisch begutachten. Große Versuchsreihen, die in dieser Richtung vor etwa 5 Jahren im Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri durchgeführt worden sind, erwiesen auch die Unbrauchbarkeit dieses Vorschlages. So lange es nicht einwandfrei feststeht, welche Körperklasse einzig und allein als Ursache für die Zersetzung anzusehen und deren Spektren genau bekannt ist, ergibt auch dieses Verfahren keinen Aufschluß über das Verhalten eines Öles im Betrieb.

<sup>34)</sup> Stäger, Helv. Chim. Acta 6, 893 [1923].

Die Transformatorenöle spielen in der modernen Energiewirtschaft eine große Rolle, von ihnen hängt ein Teil der Betriebssicherheit und der Lebensdauer der Transformatoren ab. Es ist daher auch begreiflich, daß sich die internationale Hochspannungskommission mit der Begutachtung und Prüfung solcher Öle befaßt. Bei der Behandlung dieser Frage treten einem hauptsächlich zwei Gesichtspunkte in der Literatur entgegen: Die möglichst rasche Prüfung und die Dauerprobe. Bei den letzteren lassen sich wieder unterscheiden Prüfmethoden, die nur eine Gruppe der Zersetzungprodukte erfassen und solche, die alle möglichen Reaktionsprodukte analytisch zu bestimmen suchen.

Wir haben im Verlaufe dieser Ausführungen gesehen, daß optische Prüfmethoden für den vorliegenden Zweck nicht gebraucht werden können, das abgekürzte Oxydationsverfahren, wie z. B. die Behandlung mit Natriumperoxyd, gibt durchaus unzuverlässige Werte. Die Bedeutung der Verteerungszahl (Schiedsmethode) wurde bereits in speziellen Abhandlungen ausführlich behandelt. Sie erfaßt eben nur eine Gruppe von Reaktionsprodukten und gibt darum kein vollständiges Bild über das Verhalten eines Öles im Betrieb<sup>35)</sup>. Die zu den abgekürzten Methoden zu zählende belgische Vorschrift verlangt, wie bereits gesagt, eine viel zu hohe Temperatur und ist absolut zu verwerfen, da bei dieser Behandlung das Öl zerstört wird. Die englische Sludgemethode arbeitet bei 150° unter Durchleiten von Sauerstoff mit Kupfer als Katalysator und bestimmt nur die schlammartigen Reaktionsprodukte. Diese Bedingungen sind so gewählt, daß niemals eine einwandfreie Auswahl geeigneter Öle stattfindet, da eben wiederum nicht alle Reaktionsprodukte erfaßt werden, und daß den Prüfbedingungen nur Weißöle entsprechen. Durch Polymerisation und Kondensationsvorgänge entstehen dann im weiteren Verlaufe der Reaktion die unlöslichen Schlammprodukte. Bei der Oxydation verschiedener Öle an der Luft zeigte das schlechteste bei täglichem Verfolgen der Säurezahl erst nach etwa vier Tagen eine Verzögerung der Säurebildung und den Anfang der Schlammausscheidung. Daraus ergibt sich, daß auch die Zeit bei der Verteerungszahl ungünstig gewählt ist.

Auf Grund aller dieser Erwägungen und Einwände gegen die abgekürzten Prüfmethoden wurden von verschiedenen Seiten Dauerproben vorgeschlagen. Aber auch diese verfehlten ihren Zweck zum Teil, da sie nicht alle möglichen Reaktionsprodukte analytisch erfassen. Der Vorschlag von Synder<sup>36)</sup>, der die Lebensdauer eines Öles während Wochen bestimmen will, ist darum falsch, weil er sein Augenmerk nur auf die schlammartigen Reaktionsprodukte richtet und damit wiederum die mehrfach erwähnten Weißöle als gut bezeichnet, obwohl sie nach kürzer Zeit sehr sauer reagieren und die Baumwolle vollständig zerstören. Die sogenannte BBC-Methode hat es versucht, allen Bedingungen zu genügen, die heute an ein einwandfreies Prüfverfahren gestellt werden müssen. Sie ist eine Dauerprobe und arbeitet unter normalen Oxydationsbedingungen mit Ausnahme einer Verschärfung, die durch ein verhältnismäßig großes Verhältnis Kupfer zu Öl hereinkommt. Bestimmt werden alle auftretenden Reaktionsprodukte: die gebildeten öllöslichen Säuren durch die Säurezahl des filtrierten Öles, der Gehalt an Schlamm durch Ausflocken desselben mit

<sup>35)</sup> Die Säurebildung ist, wie von Stäger und Bohnenblust gezeigt wurde, bei der Oxydation von Mineralölen der primäre Vorgang.

<sup>36)</sup> Am. Soc. for Testing Materials, Proceedings 24, 638 [1924].

leichtsiedendem Benzin und Wägen des Rückstandes nach der Filtration, und die unter Umständen auftretenden, Baumwolle zerstörenden Zersetzungprodukte durch Bestimmung der Abnahme der Zerreißfestigkeit von Baumwollproben. Gerade auf diesen letzteren Punkt muß im Zusammenhang mit den Everschen Untersuchungen großes Augenmerk gelegt werden.

**Zusammenfassung:** Mit vorliegender Arbeit sollte keineswegs ein vollständiges Bild über Isolieröle gegeben werden. Es war die Absicht, hauptsächlich zwei wichtige und immer wieder diskutierte Fragen: Die elektrische Festigkeit und die Zersetzungerscheinungen von Mineralölen, zu besprechen.

An Hand der neuesten Experimentaluntersuchungen werden die jetzigen Ansichten über das Wesen des elektrischen Durchschlages in Öl erläutert und zur Prüfung dieser Eigenschaft eine Dauerprobe vorgeschlagen.

Die Zersetzung der Mineralöle ist ein Oxydationsvorgang. Einige neu vorgeschlagene Prüfmethoden werden kritisiert, und eine Dauerprüfmethode zur Berücksichtigung aller Reaktionsprodukte zur Diskussion gestellt.

Über Schalteröle soll in andern Zusammenhange berichtet werden.

[A. 212.]

## Die Entdeckung des Aluminiums.

Von NIELS BJERRUM, Kopenhagen.

(Eingeg. 12. Dez. 1925.)

Vor kurzem hat Dr. K. Goldschmidt, Essen, in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> Stellung genommen zu der in neuerer Zeit mehrfach diskutierten Frage über die Entdeckung des Aluminiums durch den dänischen Forscher H. C. Oersted. In Goldschmidts Mitteilung wird indessen die wichtige Arbeit von Dr. J. Fogh nicht erwähnt, obwohl sich darauf die heutige Diskussion dieser Streitfrage aufbaut.

Am 19. November 1925 ist Dr. J. Fogh, mein langjähriger Mitarbeiter, gestorben, und ich empfinde es als eine Pflicht, seine Resultate an dieser Stelle zu besprechen und die Schlüsse, zu denen er gelangt ist, zu verteidigen. Seine Mitteilung über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825 ist in den Mathematisch-physikalischen Mitteilungen der dänischen Gesellschaft der Wissenschaften im Jahre 1921 in deutscher Sprache erschienen.

Das Verfahren, nach welchem Oersted metallisches Aluminium aus Aluminiumchlorid und Kaliumamalgam dargestellt hat, ist in den damals gedruckten Quellen<sup>2)</sup> nur kurz geschildert, namentlich ist über das Mengenverhältnis zwischen den angewandten Stoffen nichts angegeben. In „Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1824—25“ faßt Oersted selber die Mitteilungen, die er in den Sitzungen der Akademie über die Darstellung von Aluminium gemacht hat, mit folgenden Worten zusammen (von mir übersetzt): „Schnell mit Kaliumamalgam erwärmt, wird Aluminiumchlorid gespalten, wodurch Kaliumchlorid und Aluminiumamalgam gebildet wird. Dieses Amalgam zersetzt sich mit großer Geschwindigkeit in Berührung mit Luft, und gibt bei der Destillation, ohne Berührung mit Luft, einen Metallklumpen, der an Farbe und Glanz Zinn etwas ähnlich ist.“

Aus dem Sitzungsprotokoll der dänischen Akademie

<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch., 19. Nov. 1925.

<sup>2)</sup> Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1824—25, S. 15—16. Pogg. Ann. 5, 132 [1825]. Schweiggers Journal 45, 368 [1825]. Erindringsord af Foreslæsninger over Chemiens almindelige Grundsætninger ved Oersted, Kjøbenhavn 1826, S. 79.

der Wissenschaften geht hervor<sup>3)</sup>), daß Oersted in einer Sitzung am 25. März 1825 über Aluminiumchlorid und über die Darstellungsweise des darin enthaltenen Metalls berichtete und in einer Sitzung am 8. April 1825 eine kleine Probe des neuen Metalls vorzeigte.

In der bekannten Arbeit von 1827, in welcher Wöhler Aluminium aus Aluminiumchlorid durch Erhitzung mit Kalium in Form eines grauen Pulvers erhielt, schreibt er, daß er nach dem Oerstedtschen Verfahren bei der Destillation des gewonnenen Amalgams eine graue geschmolzene Metallmasse erhielt, die sich bei Verstärkung der Hitze bis zum Glühen in grünen Dämpfen verflüchtigte und als reines Kalium überdestillierte.

Man hat deshalb später angenommen, daß Oerstedts Methode nicht zum Ziele führen konnte, und hat Wöhler als den Entdecker des metallischen Aluminiums betrachtet.

Nach den oben erwähnten bestimmten Angaben erschien es indessen Fogh als nicht sehr wahrscheinlich, daß Oerstedts Mitteilung auf einem Irrtum beruhen sollte. Um dieser Auffassung eine weitere Stütze zu verleihen, versuchte er aufs neue, nach dem Oerstedtschen Verfahren Aluminium darzustellen. Dabei stellte sich heraus, daß die Darstellung sehr leicht gelingt, wenn man nur einen großen Überschuß von Aluminiumchlorid und verdünntes Kaliumamalgam verwendet. Das Abdestillieren des Quecksilbers konnte Fogh auf einfache Weise in einem knieförmig gebogenen gewöhnlichen Reagensglas über offener Flamme vornehmen. Um die Luft fernzuhalten, genügte es, das Reagensglas mit einem Korken so zu verschließen, daß nur eine enge Öffnung frei blieb. Um das Metall frei von Quecksilber zu erhalten, mußte er genügend lange erhitzen, damit der Quecksilberdampf Zeit hatte, in den kalten Schenkel hinüberzudiffundieren und dort sich zu verdichten.

In meinem Laboratorium sind Aluminiumkugeln aufbewahrt, die Fogh vor fünf Jahren nach der geschilderten Methode dargestellt hat. Sie haben ihrem Glanz ausgezeichnet behalten. Eine Kugel ist von Fogh zu einem ganz dünnen Blech ausgehämmt und hat den dadurch erhaltenen Hochglanz vollständig bewahrt.

Beim Abschluß seiner Versuche erfuhr Fogh, daß Frau K. Meyer bei der Durchsicht von Oerstedts handschriftlichem Nachlaß Konzepte gefunden hatte, die sicher vom Jahre 1825 stammten, und aus welchen zu ersehen ist, daß Oersted schon am 7. März bemerkt hatte, daß man einen Überschuß von Aluminiumchlorid und verdünntes Kaliumamalgam anzuwenden hat. Bei der Destillation sorgte er für genügenden Luftabschluß, indem er einfach das offene Ende der Glasröhre zu einer Capillare auszog. Zwei von diesen Konzepten sind in der von Frau K. Meyer zusammengestellten oben bereits zitierten Ausgabe von Oerstedts wissenschaftlichen Werken abgedruckt, ein drittes ist in Foghs Mitteilung wiedergegeben.

Es ist merkwürdig, daß der sonst so geschickte Wöhler nicht versucht hat, einen größeren Überschuß von Aluminiumchlorid anzuwenden, nachdem er mit der zuerst angewandten Menge zu einem kaliumhaltigen Amalgam gekommen war. Dr. Toussaint, der auf Goldschmidts Veranlassung die Oerstedtschen Versuche wiederholt hat, ist wie Fogh zu dem Resultat gekommen, daß es gelingt, Aluminium auf diesem Wege darzustellen, wenn man nur einen großen Überschuß von Aluminiumchlorid und Quecksilber anwendet.

Toussaint hat gefunden, daß man das Quecksilber

<sup>3)</sup> Vgl. H. C. Oersted, Scientific papers, Copenhagen 1920, Bd. I, S. CXXIII, herausgegeben von Frau K. Meyer.