

# Über die Veränderungen der Transformatorenöle I.

Von Dr. Typke, Berlin-Oberschöneweide.

Chem. Laboratorium der A.E.G. Transformatorenfabrik, Berlin.

(Eingeg. 13. November 1927.)

## Inhaltsübersicht:

Die Veränderungen der Transformatorenöle werden besprochen unter den Gesichtspunkten: I. Faktoren, die die Veränderungen verursachen, II. Veränderungen des Öls und gebildete Veränderungsprodukte, III. Schutzmaßnahmen zur Verhütung der Veränderungen.

In dem vorliegenden ersten Teil der Arbeit werden die Faktoren, die die Veränderungen des Öles verursachen, erörtert werden.

## Einleitung.

Ursprünglich baute man die Transformatoren als Lufttransformatoren. Bei größeren Leistungen ergaben sich jedoch Schwierigkeiten in der Ableitung der im Transformator durch die Energieverluste entstehenden Wärmemengen, die auch durch Kühlung mittels Ventilatoren nur teilweise behoben werden konnten. Man ging deshalb mehr und mehr zum Bau von Öltransformatoren über. Hierdurch wurde die Ableitung der Wärme erheblich intensiver, außerdem ließ sich auch Schmutz und Staub und die Feuchtigkeit besser fernhalten. Einen besonderen Vorteil bietet aber die Isolation durch das Öl, die viel besser ist als die durch Luft; man kann etwa rechnen, daß die Durchschlagsfestigkeit gut gereinigten Transformatorenöls das Fünffache von der von Luft beträgt<sup>1)</sup>. Dadurch ist es möglich, Öltransformatoren in erheblich gedrängterer Form als Lufttransformatoren zu bauen. Die dielektrischen Eigenschaften des Öles sind erheblich besser als die der Luft, wodurch eine günstigere Verteilung der elektrostatischen Felder erreicht wird. Durch diese durch das Öl erreichten Vorteile ist es überhaupt erst möglich gewesen, Transformatoren in ihrer heutigen Leistungsfähigkeit zu bauen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß das Öl im Transformator nicht, wie man vielleicht ursprünglich annehmen konnte, ein unveränderlicher Stoff ist, sondern im Laufe der Zeit sehr nachteilige Veränderungen durchmacht, die, wenn das Öl nicht rechtzeitig ausgewechselt wird, zu kostspieligen Reparaturen und gänzlichem Unbrauchbarwerden des Transformators führen können. Aber auch wenn das Öl überwacht wird, führen die Veränderungsprodukte zur allmählichen Zerstörung des Isoliermaterials usw. und damit des inneren Aufbaues des Transformators. Es handelt sich also bei den Veränderungen des Öles nicht bloß darum, wie lange die an sich schon kostspielige Ölfüllung brauchbar ist, sondern es hängt auch die Lebensdauer des gesamten Transformators im höchsten Grade von dem Verhalten der Ölfüllung ab. Somit sind die Veränderungsvorgänge des Öles im Transformator von hoher wirtschaftlicher Bedeutung für den Betrieb der Transformatoren und die gesamte Elektrizitätswirtschaft überhaupt.

Über die Veränderungsvorgänge des Öles im Transformator ist in den letzten Jahren viel veröffentlicht worden. Wenn auch, wie gleich vorweg betont werden muß, noch wenig Exaktes über das, was eigentlich im Transformator mit dem Öl vor sich geht, bekanntgeworden ist, so erscheint es doch angebracht, einen zusammenfassenden Überblick über das, was bisher bei den Forschungsarbeiten erreicht worden ist, zu geben. Es wird im folgenden versucht werden, eine systematische Zusammenstellung der Arbeiten der Forscher,

die bisher auf diesem Gebiete tätig waren, zu bringen. Neben dem, was an im Gebrauche befindlichen und als unbrauchbar ausgewechselten, im Gebrauch gewesenen Ölen festgestellt worden ist, mußte im Interesse möglichst eingehender Erörterung der Veränderungsvorgänge des Transformatorenöles in weitestem Maße auch auf die auf Laboratoriumsversuche und Prüfmethoden bezügliche Literatur zurückgegriffen werden.

## I. Faktoren, die die Veränderung des Öles verursachen.

### a) Sauerstoff.

Der Sauerstoff ruft die Veränderungen des Öles ganz oder zum überwiegenden Teile hervor<sup>2)</sup>. Näheres darüber, in welcher Weise der Sauerstoff auf das Öl einwirkt, wird weiter unten erörtert werden.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß das Öl imstande ist, beträchtliche Mengen Sauerstoff zu lösen; die ersten Versuche gehen auf Engler<sup>3)</sup> zurück. Hier seien nur einige neuere Arbeiten, die speziell mit Transformatorenöl ausgeführt worden sind, besprochen.

Kubie<sup>4)</sup> hat die Löslichkeit von Sauerstoff (und auch Stickstoff und Kohlensäure) in Öl gemessen. Er stellte fest, daß bei 24° 0,134 ccm Sauerstoff in 1 ccm Öl löslich waren. Stäger<sup>5)</sup> gibt an, daß sich in warmem Öl 16–18 Volum-Prozent Sauerstoff lösen können.

Auch die Menge des dem Öl innerhalb einer gewissen Zeitdauer zugeführten Sauerstoffes kann, wenn sie sich über ein gewisses Maß ändert, die Stärke der Veränderung des Öles beeinflussen<sup>6)</sup>.

Evers und Schmidt<sup>7)</sup> haben eine Methode zur künstlichen Alterung von Ölen beschrieben, bei der der Sauerstoffverbrauch des Öles in Gegenwart von Katalysatoren gemessen wird. Butkow<sup>8)</sup> hat die Sauerstoffabsorption verschieden weitgehend raffinierter Öle nach meist fünfständiger (bei einigen Versuchen auch etwas kürzerer) Oxydation bei 150° unter 14 Atm. Druck festgestellt. Während zunächst bei Raffination mit gewöhnlicher Schwefelsäure die von 55 ccm Öl absorbierte Sauerstoffmenge vom Destillat mit 52 bis zu dem mit 7 und 9% Säure raffinierten Öl mit 13 absank, war sie bei dem mit rauchender Säure raffinierten Öl 4,319. In ähnlicher Höhe lag sie auch bei anderen weitauraffinierten Ölen. Leider gibt Butkow in seinen Tabellen nicht an, ob die angegebenen Zahlen Kubikzentimeter Sauerstoff oder etwas anderes bedeuten.

Der Nachweis, daß ohne Anwesenheit von Sauerstoff innerhalb gleicher Versuchsdauer keine messbaren Veränderungen eintreten, ist verschiedentlich erbracht worden<sup>9)</sup>, beim Erhitzen auf 120° bei Luftabschluß, selbst bei Anwesenheit von Kupfer, das, wie weiter unten besprochen werden wird, sehr beschleunigend auf die Oxydationsvorgänge wirkt, keine Veränderung des Öles eintritt. Nach dem P. R. P. 412 054 der Allgem. Elektrizitätsgesellschaft werden durch Verdrängung des

<sup>1)</sup> Frank, Braunkohle 1924, 29; Erdöl u. Teer 1926, 250.

<sup>2)</sup> Vgl. Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, wo sich auch Literaturangaben über diese Frage finden.

<sup>3)</sup> Journ. biol. Chem. 72, 545; Chem. Ztbl. 1927, II, 768.

<sup>4)</sup> Sonderheft D. V. M., S. 6.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Norlin, Mitt. 24, Prüfungsamt Stockholm; vgl. Referat von Heyden, Sonderheft D. V. M. 21.

<sup>6)</sup> Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern.

<sup>7)</sup> Erdöl u. Teer 1927, 551.

<sup>8)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 1128.

im Öl gelösten Sauerstoffes durch indifferentes Gas die Veränderungen gehemmt. Rodman und Maude<sup>10)</sup> haben bei ihren Arbeiten mit indifferenten Gasen das gleiche Resultat erhalten. Ebenso weisen Fachini und Sommazzi<sup>11)</sup> auf diese Tatsache hin.

Daß man nach Oxydation mit Natriumsuperoxyd bei vielen Ölen eine wesentlich höhere Teerzahl erhält, als ohne diese Oxydation, darf wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Im übrigen ist die Natriumsuperoxydmethode aus den Vorschriften über die Prüfung von Transformatorenölen gestrichen worden, weil sie in vielen Fällen irreführende Resultate ergibt<sup>12)</sup>.

Über die Einwirkung des Ozons auf Öl sind hier einige Worte zu sagen. Ozon wirkt natürlich weit stärker als Sauerstoff auf das Öl ein; es sind Prozesse zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus Öl auf der Anwendung des Ozons aufgebaut worden<sup>13)</sup>). Auch bei der Raffination ist zur Herstellung schwer oxydierbarer Öle die Anwendung von Ozon vorgeschlagen worden<sup>14)</sup>. Die Einwirkung von Ozon auf das Öl im Transformator dürfte nicht in Frage kommen. Darüber, inwieweit bei Verwendung von ozonhaltigem, durch Elektrolyse hergestelltem Sauerstoff im Vergleich zu ozonfreiem, in Linde-Anlagen gewonnenem Sauerstoff bei der Prüfung von Ölen, z. B. der Bestimmung der Verteerungszahl, höhere Werte erhalten werden, ist bisher in der Literatur noch nichts bekanntgeworden.

Wenn man von anderen Faktoren spricht, die Veränderungen des Öles bewirken, als Sauerstoff, so kann es eigentlich nur in dem Sinne geschehen, wie sie die Wirksamkeit des Sauerstoffes beeinflussen.

Die Intensität und die Art und Weise, wie der Sauerstoff auf das Öl einwirkt, wird durch verschiedene Faktoren beeinflußt: Raffinationszustand des Öles, Temperatur, mit dem Öl in Berührung kommende Stoffe, Zumischung anderer Öle, Licht und vielleicht auch das elektrische Feld.

#### b) Raffinationszustand.

Da die Öle sich je nach der Art, wie sie raffiniert worden sind, bei der Oxydation verschieden verhalten, müssen hierüber noch einige kurze Worte vorausgeschickt werden. Es befinden sich zwei wesentlich voneinander verschiedene Arten von Ölen im Gebrauch, von denen die eine verhältnismäßig milde, die andere sehr intensiv raffiniert ist. Bei jenen werden aus den Destillaten um 10—15%, bei diesen um 35—40% herausraffiniert<sup>15)</sup>). Die schwachraffinierten Öle versäubern in der Regel schwerer, neigen jedoch etwas zur Schlammbildung, während die hochraffinierten Öle erst bei erheblich höherer Beanspruchung als schwachraffinierte Öle Schlamme bilden, aber erheblich stärker versäubern.

Von den Theorien, die die starke Versäuerungsneigung des weitausraffinierten Öles zu erklären suchen, hat diejenige, nach der bei der intensiven Raffination gewisse „Schutzstoffe“, die die Versäuerung des Öles

<sup>10)</sup> Trans. Amer. elektrochem. Soc. 47; Chem. Ztbl. 1925, II, 116.

<sup>11)</sup> Petroleum 1926, 578, Referat von Weiß.

<sup>12)</sup> Vgl. darüber Heyden u. Typke, Petroleum 1925, 1377; Elektrotechn. Ztschr. 1925, 1264.

<sup>13)</sup> Zum Beispiel: D.R.P. 314745—314747 von Albrecht, Koetschau u. Harries.

<sup>14)</sup> D.R.P. 323155 von Koetschau; Brit. Pat. 263186 von Siemens & Halske; Amer. Pat. 1540218 von Malone.

<sup>15)</sup> Lazar, Erdöl u. Teer 1925, Heft 25, 26; Typke, Chem.-Ztg. 1927, 628 ff.; Schläpfer, Dissertation Zürich 1925, 21.

hemmen, herausgenommen werden, die größte Wahrscheinlichkeit für sich<sup>16)</sup>). Vereinzelt kommen übrigens, wie der Vollständigkeit wegen erwähnt sei, auch hochraffinierte Öle vor, die diese Neigung zur Versäuerung nicht zeigen<sup>17)</sup>.

Es muß hier der Auffassung entgegengetreten werden, daß die Provenienz des Öles das Ausschlaggebende für sein Verhalten bei der Oxydation sei. Bei den in den folgenden Abschnitten besprochenen Versuchen über Oxydation bei verschiedenen Temperaturen, bei Anwesenheit von Katalysatoren, Zumischung anderer Öle zeigt sich immer wieder, daß nicht die Provenienz des Öles, sondern der Raffinationszustand, in dem es sich befindet, das Ausschlaggebende für sein Verhalten bei der Oxydation ist. Aus jedem Öl, einerlei, ob es ein Paraffin- oder Naphthenbasisöl ist, läßt sich bei mäßiger Raffination ein Produkt herstellen, das nur wenig zur Versäuerung neigt, und bei intensiver Raffination läßt sich ebenso aus jedem Öl ein Raffinat erhalten, das bei Oxydation, besonders bei hoher Temperatur, stark versäuer. Ausnahmen davon sind, soweit dem Verfasser bekannt ist, nicht bekanntgeworden. Daß sich natürlich bei den verschiedenen Rohmaterialien Unterschiede darin zeigen, welche Intensität der Behandlung zur Erreichung der verschiedenen Stadien notwendig ist, und daß bei einzelnen Ölen die Zone, innerhalb deren das Öl bei der Oxydation nur in geringem Grade versäuer, größer oder kleiner ist, ändert daran nichts.

Darauf, daß es abwegig ist, die Qualität eines Transformatorenöles nach der Menge der darin enthaltenen schwefelsäurelöslichen Bestandteile beurteilen zu wollen, ist schon früher hingewiesen worden<sup>18)</sup>.

In den folgenden Abschnitten wird wegen des verschiedenartigen Verhaltens der schwachraffinierten und hochraffinierten Öle bei der Oxydation noch öfters auf den Unterschied hingewiesen werden müssen.

#### c) Temperatur.

Zunächst soll jetzt der Einfluß der Temperatur auf die Veränderungsvorgänge erörtert werden. Besonders eingehende Feststellungen über den Einfluß der Temperatur auf die Veränderungen des Öles hat Schläpfer<sup>19)</sup> gemacht. Er hat, wie zu erwarten war, bei schwachraffinierten Ölen auf Paraffin- und Naphthenbasis (S. 31) bei 70stündiger Oxydation unter Sauerstoffeinleiten bei allen Ölen bei 90° noch keinen ausgefallenen Schlamm bekommen, bei 120° fing bei den beiden verwandten Paraffinbasenölen, wobei allerdings nicht verschwiegen sei, daß sie anscheinend etwas schlechter als die beiden verwandten Naphthenbasisöle raffiniert waren, die Schlammbildung an, bei 150° war auch bei den beiden Naphthenbasisölen eine beträchtliche Menge Schlamm angefallen. Die Mengen betrugen 3,3 und 2,2% bei den Paraffinbasis-, und 1,4 und 1,6% bei den Naphthenbasisölen. Eine Vermehrung der Säurezahl war bei allen vier Ölen schon nach der Erhitzung auf 90° feststellbar, bis zu 120° ging die Steigerung ungefähr im gleichen Maße weiter, bei 150° hatte sie sich gegenüber 120° etwa verfünffacht. (Die Säurezahlen im Öl betrugen 4,4 und 3,7 in den Paraffinbasis-, bzw. 2,8 und 4,0 in den Naphthenbasisölen.) Bei hochraffiniertem Paraffinbasisöl (S. 42) war nach Oxydation bei 90° noch keine Säure im Öl vorhanden, bei 120° be-

<sup>16)</sup> Typke, Ölmarkt 1927, 251.

<sup>17)</sup> Schläpfer, a. a. O., S. 22; Öl 5; Heyden und Typke, Erdöl u. Teer 1926, 429; auf sludge-test raffiniertes Öl 2; Lazar, Erdöl u. Teer 1926, 190.

<sup>18)</sup> Typke, Erdöl u. Teer 1926, 459.

<sup>19)</sup> A. a. O.

trug die Säurezahl schon 18,9, um bei 150° nicht mehr sehr stark auf 20,7 zu steigen. Die Menge der flüchtigen Säuren war nach Oxydation bei 90° 0,22, bei 120° 10,7, bei 150° 26,4. Eine Schlammbildung hat Schläpfer erst bei 150° erhalten (S. 26). Bei dem hochraffinierten Paraffinbasisöl war also die Einwirkung der steigenden Temperatur, worauf auch schon oben hingewiesen wurde, erheblich stärker als bei den schwachraffinierten Ölen. Versuche mit einem hochraffinierten Naphthenbasisöl bei den gleichen Temperaturen hat Schläpfer leider nicht gemacht; das von ihm als hochraffiniert bezeichnete Naphthenbasisöl ist, ebenso wie die anderen von ihm in der Tabelle (S. 22) als hochraffiniert aufgeführten Naphthenbasisöle, in Wirklichkeit gar kein hochraffiniertes, sondern ein schwachraffiniertes Öl; es entspricht in seinen Eigenschaften etwa den in Deutschland verwandten Ölen.

Heyd<sup>20)</sup> schreibt, daß die ungesättigten Verbindungen schon unter 100° den molekularen Sauerstoff unter Bildung neuér stauerstoffhaltiger Verbindungen aufnehmen, während dies bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen erst oberhalb 100° der Fall sei. Frank<sup>21)</sup> weist darauf hin, daß die Beobachtungen von Harrys und ihm selbst dem widersprächen, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe erst bei höherer Temperatur zur Oxydation neigen sollen.

#### d) Zeitdauer.

Ferner spielt natürlich die Zeitdauer der Beanspruchung der Öle eine große Rolle. Schläpfer<sup>22)</sup> hat die gleichen vier schwachraffinierten Öle, die er zu den Versuchen bei verschiedener Temperatur benutzte, 70, 144 und 288 Stunden bei 120° im Sauerstoffstrom oxydiert. Die Säurezahl stieg bei allen Ölen mit der Zeit gleichmäßig an, ausgefallener Schlammm zeigte sich bei Paraffinbasisölen nach 144 Stunden, bei den beiden Naphthenbasisölen erst nach 288 Stunden. Mit hochraffinierten Ölen hat er keine derartigen Versuche gemacht. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik<sup>23)</sup> wurden gute, schwachraffinierte und hochraffinierte Öle 70, 140 und 210 Stunden lang unter Sauerstoffeinleiten auf 120° erhitzt; bei den schwachraffinierten Ölen waren Verteerungszahl und Säurezahl schon nach 140 Stunden ebenso hoch, wie nach 210 Stunden. Bei zweien der drei Öle lag dies mit daran, daß sich die Schlammausscheidung, die bei 140 Stunden noch gering war, inzwischen stark vermehrt hatte. Bei hochraffinierten Ölen waren die Verteerungszahl und Säurezahl nach 140 Stunden unverhältnismäßig viel höher, als nach 70 Stunden. Bei 210 Stunden waren sie aber nicht mehr weitergestiegen; die Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß die hochraffinierten Säuren bei der Oxydation große Mengen flüchtiger Säuren abspalten<sup>24)</sup>. Schlammm hatte sich bei diesen Versuchen mit hochraffinierten Ölen noch nicht gebildet. Es sei auch auf Versuche mit verschiedener Zeitdauer in Gegenwart von Kupfer hingewiesen, bei denen sehr ähnliche Resultate erhalten wurden<sup>25)</sup>.

Bei Versuchen in kleinen Transformatoren im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik ließ sich ebenfalls das Ansteigen von Säure- und Teerzahl im Laufe der Zeit beobachten<sup>26)</sup>.

<sup>20)</sup> Petroleum 1926, 549.

<sup>21)</sup> Ebenda 1926, 558.

<sup>22)</sup> A. a. O. S. 37.

<sup>23)</sup> Erdöl u. Teer 1926, 316.

<sup>24)</sup> Schläpfer, a. a. O. 31 u. a.; Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1927, 107.

<sup>25)</sup> Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1926, 428.

<sup>26)</sup> Heyden u. Typke, Elektrotechn. Ztschr. 1927, 1225.

Stäger<sup>27)</sup> hat das Anwachsen der Säurezahl und die Schlammbildung mit und ohne Zusatz von Metallen nach 300, 500 und 1000 Stunden untersucht. Stäger zieht aus den erhaltenen Kurven den Schluß, daß die Schlammbildung erst dann eigentlich einsetzt, wenn die Säurebildung zu einem gewissen Abschluß gekommen ist.

#### e) Mit dem Öl in Berührung kommende Stoffe.

Eine große Reihe von Stoffen besitzt in Berührung mit dem Öl einen erheblichen Einfluß auf die Veränderungsvorgänge. Besonders eingehende Untersuchungen sind über den Einfluß der Metalle gemacht worden. Bezüglich der älteren Versuche, die heute längst durch präzisiertere überholt worden sind, sei auf die Literatur verwiesen<sup>28)</sup>. Die ersten exakten Feststellungen über den Einfluß der Metalle auf das Öl — während sich die früheren Autoren großenteils auf die Feststellung beschränkt hatten, ob das Öl die Metalle angreift — hat anscheinend Waters gemacht. Er hat das Öl mit Metallblechstreifen zwei Stunden lang auf 250° erhitzt, und die Schlammbildung gemessen. Am ungünstigsten wirkte Kupfer, sowohl in blanker, wie in oxydierter Form; günstiger verhielten sich Zink, Aluminium, Eisen und Stahl. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik<sup>29)</sup> wurden von den 70 Stunden unter Sauerstoffeinleiten auf 120° erhitzten Ölen Säurezahl, Teerzahl und Aschegehalt neben einigen anderen, weniger Aufschlüsse gebenden Daten bestimmt. Es zeigte sich, daß blankes und oxydiertes Kupfer sehr ungünstig wirkten. Etwas weniger ungünstig war Eisen, sein Einfluß war aber auch noch sehr stark. Messing wirkte ebenfalls sehr ungünstig, während Zinn, Aluminium, Zink und Blech keine starke Einwirkung zeigten. Bei Erhitzungsversuchen mit verschiedenen Metallkombinationen zeigten Kupfer mit Eisen, Kupfer mit Blei, Kupfer mit Zink, Kupfer mit Aluminium, sowie blankes Kupfer mit oxydiertem Kupfer die stärkste Wirkung. Alle anderen Metallkombinationen waren in ihrer Wirkung weit geringer. Stäger und Bohnenblust<sup>30)</sup> haben mit Kupfer, Messing, Rheothan, Konstantan eine starke Erhöhung der Säurezahl erhalten, die anderen verwandten Metalle, Nickel, Eisen, Zinn, Aluminium, Blei, erhöhten die Säurezahl nicht stark. Stark schlammbildend wirkten Kupfer, Messing, Blei, Rheothan, Konstantan, Zinn. Rodman und Maud<sup>31)</sup> haben festgestellt, daß Gegenwart von Eisen, Chrom und Mangan die Zersetzung fördert, Quecksilber, Blei, Nickel, Kobalt, Titan und Vanadium ohne Einfluß sind. Frank hebt hervor, daß das Eisen, besonders in organischer Bindung, ein vorzüglicher beschleunigender Katalysator für alle Oxydationsvorgänge ist<sup>32)</sup>.

Norlin<sup>33)</sup> hat festgestellt, daß Bronze stark katalytisch wirkt, Stahl weniger, Zink fast gar nicht. Die Verwendung von Kupfer als Beschleuniger bei der Prüfung der Öle ist schon sehr alt, Brauen, Michie, Stäger, Lazar, Heyden, Typke, Fachini und Sommazi u. a. haben darauf hingewiesen.

Interessante Studien über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des Kupfers hat Arbo-Hoeg<sup>34)</sup>

<sup>27)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1925, 478.

<sup>28)</sup> Vgl. Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 320.

<sup>29)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 320.

<sup>30)</sup> Bull. S. E. V. 1924, Heft 3; vgl. auch spätere Versuche Ztschr. angew. Chem. 1925, 478.

<sup>31)</sup> Trans. Amer. electrochem. Soc. (II) 47, 116 [1925].

<sup>32)</sup> Erdöl u. Teer 1926, 250.

<sup>33)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 1927, 1195.

<sup>34)</sup> Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1927, 465.

gemacht. Auch die Wirkung anderer Stoffe auf Öl ist festgestellt worden.

Der Einfluß verschiedener Salze auf die Oxydation von Transformatorenöl ist im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik untersucht worden<sup>35)</sup>. Ein den deutschen Bedingungen entsprechendes, also schwachraffiniertes Öl wurde in Gegenwart verschiedener Salze 70 Stunden unter Sauerstoffeinleiten auf 120° erhitzt. Bleiglätte, Mennige und auch Kalk hatten ungünstige Wirkung, während bei Ätznatron, Magnesiumcarbonat, Aluminiumoxyd und Zinkoxyd Säure- und Teerzahl sogar niedriger als bei Erhitzung des Öles allein waren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von blankem Kupfer und Salzen zeigte es sich, daß Talkum, Pottasche und Ammoniumcarbonat, bei Anwesenheit von oxydiertem Kupfer, daß Bleiglätte die ungünstige Wirkung des Kupfers verstärkten, während bei blankem Kupfer, insbesondere Wasserglas, Magnesiumcarbonat und -oxyd, bei oxydiertem Kupfer Magnesiumcarbonat, Wasserglas, Magnesiumoxyd, Ätznatron, Pottasche, Soda und Aluminiumoxyd den ungünstigen Einfluß des Kupfers ganz oder fast ganz aufhoben. Weniger verringert wurde der Einfluß des Kupfers noch durch Alkali, Ammoniumcarbonat, Zinkoxyd u. a. Versuche mit Seifen, ebenfalls mit schwachraffiniertem Öl<sup>36)</sup>, ergaben bei Kupferoleat, Eisenstearat und Eisenoleat die ungünstigsten Ergebnisse, etwas weniger wurde die Oxydation durch Bleistearat, Magnesium- und Aluminiumoleat sowie Kupferstearat vergrößert. Wenig Wirkung zeigten Natrium- und Kaliumoleat. Digly<sup>37)</sup> hat festgestellt, daß die mit Metallen aus dem im Öl entstandenen Seifen die Oxydation katalytisch beschleunigen. Im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik wurde bei einem Schlamm ebenfalls eine beschleunigende Wirkung festgestellt<sup>38)</sup>.

Wischin<sup>39)</sup> gibt an, daß Manganoleat stark die Oxydation beschleunigt.

Mit der katalytischen Wirkung von Metalloxyden in fein verteilter Form haben sich Evers und Schmidt<sup>40)</sup> beschäftigt.

Auf Versuche von Petrow, Danilowitsch und Rabinowitsch an schwachraffiniertem Öl wird weiter unten bei den hochraffinierten Ölen noch hingewiesen werden, ebenso sind die weiteren Arbeiten über die Oxydation hemmende Stoffe, aus denen entweder nicht hervorgeht, ob schwach- oder hochraffiniertes Öl verwandt wurde, oder bei denen die Versuche mit beiden Arten Öl gemacht wurden, weiter unten beschrieben worden. Bei Versuchen mit hochraffiniertem Paraffinbasisöl im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik<sup>41)</sup> wirkten von anorganischen Substanzen insbesondere Eisenoxyd, Natriumhydroxyd, Pottasche und Kupferoxyd steigernd auf die Oxydation. Interessant war das Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Bleis auf das Öl. Nach 70stündiger Erhitzung auf 120° waren bei Zusatz von Bleioxyd die Säurezahl, Versteuerungszahl und Versiegungszahl niedriger, als wenn das Öl allein erhitzt wurde, bei Zusatz von Mennige waren die genannten Daten etwa ebenso hoch, während sie bei Zusatz von Bleisuperoxyd stark gegenüber der Erhitzung allein gesteigert waren. Einige organische Stoffe, am meisten

<sup>35)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 954.

<sup>36)</sup> Dieselben. Ebenda 1924, 857.

<sup>37)</sup> Journ. Inst. of El. Eng. 53, 146 [1915].

<sup>38)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1924, 858.

<sup>39)</sup> Erdöl u. Teer 1926, 684.

<sup>40)</sup> Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 1926, 211.

<sup>41)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1927, 1253.

Phenol und Stärke, steigerten die Oxydation des Öles sehr stark, während andere, wie Pyrogallol und Anilin, die Oxydation des Öles gänzlich hemmten.

Petrow, Danilowitsch und Rabinowitsch<sup>42)</sup> haben Metallseifen in Vaselinöl gelöst und bei 95–98° im Luftstrom erhitzt. Von naphthensauren Salzen erwies sich bei Versuchen mit hochraffiniertem Solaröl das Mangansalz als wirksamster Beschleuniger vor dem Kupfer-, Blei- und Zinksalz. Bei der Oxydation von Destillaten verlief die Reaktion ebenso, wie bei der Verwendung von Öl, aus dem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt waren. Zinkstearat war weniger aktiv als naphthensaures Zink, sulfonaphthensaures Mangan weniger als naphthensaures.

Butkow<sup>43)</sup> setzte Naphthalin, Phenol, Anilin,  $\beta$ -Naphthol, Anthracen und  $\beta$ -Naphthylamin zu Transformatorenöl und erhitzte unter Sauerstoffeinleiten auf 120°. Die ersten drei Substanzen waren unwirksam, die letzten drei übten starke antioxydierende Wirkung aus. Bei späteren Versuchen hat Butkow<sup>44)</sup> bei  $\beta$ -Naphthol und auch bei Anilin antioxydierende Wirkung festgestellt. Auch bei der Druckoxydation hochraffinierten Transformatorenöls hat Butkow<sup>45)</sup> eine wesentliche Herabsetzung der Oxydation durch Zusatz von Naphthylamin (und auch von Destillat) erreicht.

Hoffmann und Dunkel<sup>46)</sup> fügen dem Öl organische Verbindungen zu, die fähig sind, in das Molekül der Öle einzutreten, z. B. Aldehyde und ihre Kondensationsprodukte, Nitrile, Oxamide, Säuren und ihre Derivate. Haslam und Fröhlich<sup>47)</sup> haben die Hemmung der Oxydation durch negative Katalysatoren vom Typus des Diphenylamin auch in der Gegenwirkung gegen Kupfer untersucht.

Besonders eingehende Arbeiten über das Holz als Baustoff hat Frank<sup>48)</sup> gemacht. Wenn es sich dabei auch nicht ausschließlich um Beeinflussung des Öles handelt — vielmehr hat Frank festgestellt, daß auch aus dem Holz selbst Zersetzungsprodukte kommen —, so sei der ungünstige Einfluß des Holzes hier doch erwähnt.

Daß die elektrische Festigkeit des Öles durch Wasser wesentlich herabgesetzt wird, ist ja so bekannt, daß hier darauf nicht eingegangen zu werden braucht. Kurvenbilder, in denen der Grad der Beeinflussung der Durchschlagsfestigkeit durch steigenden Wassergehalt gezeigt wird, sind verschiedentlich veröffentlicht worden<sup>49)</sup>. Betreffs der Art, wie das Wasser die Durchschlagsfestigkeit des Öles beeinflußt, sei hier auf die Arbeiten von Stäger<sup>50)</sup> und Heyd<sup>51)</sup> verwiesen. Auch andere Stoffe können die elektrischen Eigenschaften des Öles ungünstig beeinflussen.

Heyd<sup>52)</sup> weist darauf hin, daß beim Bau von Transformatoren darauf geachtet werden müsse, daß keine Stoffe als Isolatoren verwendet werden (z. B. Harze), die öllöslich und ionisierbar sind, da solche Lösungen eine bedeutende elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die Salze dieser Säuren besitzen eine noch größere elektrische Leitfähigkeit, als die freien Säuren selbst.

<sup>42)</sup> Papers pure appl. Chem. Karpow-Inst., Moskau [russ.] 1927, 157; vgl. Referat Ölmarkt 1927, 186.

<sup>43)</sup> Neftjanoe Chosjastvo 10, 388.

<sup>44)</sup> Erdöl u. Teer 1927, 267. <sup>45)</sup> Erdöl u. Teer 1927, 551.

<sup>46)</sup> Brit. Pat. 262 170. <sup>47)</sup> Ind. engin. Chem. 19, 292.

<sup>48)</sup> Petroleum 1924, 1491.

<sup>49)</sup> Stäger, Ztschr. angew. Chem. 1926, 310; Förster, Elektrizitätswirtschaft 1927, 315 u. a.

<sup>50)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1926, 310.

<sup>51)</sup> Petroleum 1926, 550. <sup>52)</sup> Ebenda 1926, 551.

## f) Zumischung anderer Öle.

Durch Vermischen verschiedener Arten Öle können unter Umständen wesentliche Änderungen im Verhalten hervorgerufen werden. Tytschinin und Butkow<sup>53)</sup> haben festgestellt, daß hochraffiniertes Öl, das bei der Oxydation stark versäuert, diese Eigenschaft verliert, wenn ihm unraffiniertes Öl zugesetzt wird. Bei Versuchen im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik<sup>54)</sup> wurde bei Zusatz von Destillat oder schwachraffiniertem Transformatorenöl zu weit-ausraffiniertem, den englischen Bedingungen entsprechenden Transformatorenöl gleichfalls die Beseitigung der Neigung des weitausraffinierten Öles zur Versäuerung erreicht. Auch Versuche zu Vermischung von Ölen, bei denen keine so weitgehenden Unterschiede des Raffinierungsgrades bestanden, wurden gemacht. Stäger<sup>55)</sup> hat festgestellt, wie die Schlammbildung eines an sich nicht schlammenden Öles bei Zusatz eines schlammbildenden Öles bei einer Oxydation bei 110° zunahm. Schläpfer<sup>56)</sup> hat Gemische von hochraffiniertem Paraffin- und Naphthenbasisöl bei 90, 120 und 150° im Sauerstoffstrom oxydiert und Säure- und Schlammbildung gemessen. Es trat keine verhältnismäßige Verschlechterung gegenüber den einzelnen Komponenten ein. Im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik<sup>57)</sup> wurde beim Vermischen auf Verteerungszahl raffinierter Öle festgestellt, daß deutsches Öl sich sowohl im Gemisch mit amerikanischem (Texas-) wie mit russischem Öl sehr gut verhielt - es wurden sogar Verbesserungen der Eigenschaften festgestellt - während beim Gemisch von amerikanischem (Texas-) und russischem Öl die Verteerungszahl nach 210 Stunden höher lag als die der einzelnen Öle, die Schlammbildung lag in der Mitte dazwischen. Beim Vermischen von hochraffiniertem russischen mit hochraffiniertem amerikanischem Öl trat bei diesen Versuchen eine Verschlechterung im Verhalten bei der Oxydation nicht ein. Förster<sup>58)</sup> hat bei Versuchen über die Durchschlagfestigkeit keine Beeinträchtigung bei Mischung zweier Öle gefunden.

Auf die Versuche von Schläpfer<sup>59)</sup> und Förster<sup>60)</sup> über Zumischung von neuem Öl zu gebrauchtem, wobei zum Teil Ausfällungen von Schlammbildung beobachtet wurden, kann hier nur hingewiesen werden; es wird bei der Besprechung der gebildeten Veränderungsprodukte noch darauf zurückzukommen sein.

## g) Einwirkung des Lichtes.

Waters<sup>61)</sup> stellte fest, daß die Oxydation in Gegenwart von Metallen bei solchen Ölen am stärksten war, die 20 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Norlin<sup>62)</sup> hat sowohl den Einfluß gewöhnlichen Tageslichts wie den von direktem Sonnenlicht auf das Öl untersucht. Er hat beim Stehen in Tageslicht bei in Glasflaschen aufbewahrtem Öl schon nach zwei Monaten Steigerungen der Teerzahl, Verteerungszahl, Asphaltzahl und Viscosität feststellen können, die nach sechs Monaten noch erheblich stärker waren, während nach sechs Monaten Aufbewahrung in einer Weißblechkanne, also ohne Licht, zwar auch Veränderungen vorhanden waren, die

jedoch erheblich geringer waren. Nach sechs Stunden Stehen im direkten Sonnenlicht waren schon Verdopplungen von Teerzahl und Verteerungszahl eingetreten. Versuche im chemischen Laboratorium der A. E. G. Transformatorenfabrik über Aufbewahrung von Transformatorenölen am Licht<sup>63)</sup> ergaben, daß die Öle nach 1½-jährigem Aufbewahren in verschlossenen Glasflaschen am Licht teilweise einen stechenden Essigsäuregeruch angenommen hatten, teilweise rochen sie intensiv nach Buttersäure oder schwereren Fettsäuren. Die Verteerungszahlen und Säurezahlen im geblasenen Öl waren außerordentlich gegenüber neuem Öl erhöht, auch bildeten sich nach der Verteerungszahloxydation teilweise recht bedeutende Mengen Schlamm, was bei neuem Öl nicht der Fall gewesen war. Die gleichen Öle zeigten nach weiteren 1½ Jahren Stehen am Licht sehr starke weitere Verschlechterungen<sup>64)</sup>. Es sei übrigens an dieser Stelle auch erwähnt, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Norlins auch beim Aufbewahren im Dunkeln, besonders bei hochraffiniertem Öl, Verschlechterungen der Öle festgestellt wurden<sup>65)</sup>.

## h) Einfluß des elektrischen Feldes.

Es ist bekannt, daß durch Glimmentladungen in Mineralölen Veränderungen hervorgerufen werden können. Ausgenutzt wird diese Erscheinung bei der Herstellung hochviscoser Öle von sehr flacher Viscositätskurve, der sog. Voltoöle. Die Glimmentladungen werden durch Wechselströme hoher (500 Perioden) Frequenz von etwa 500 Volt Spannung hervorgerufen<sup>66)</sup>. Becker<sup>67)</sup> erklärt die Viscositätserhöhung so, daß aus den Kohlenwasserstoffmolekülen ein oder mehrere Wasserstoffatome abgespalten werden, die sich zu molekularem Wasserstoff vereinigen, und daß mindestens zwei durch Wasserstoffabspaltung entstandene Molekülreste zu einem größeren Molekül zusammenentreffen.

Darüber, ob auch unter den im Transformator vorliegenden Verhältnissen der Wechselstrom von niedrigerer Frequenz Veränderungen hervorruft, sind die Meinungen geteilt. Frank<sup>68)</sup> drückt seine Ansicht folgendermaßen aus: „Neben diesem grundsätzlichen Altern der Öle, zu dem selbstverständlich noch die Feuchtigkeit und die Temperatureinflüsse, zum Teil sie kumulierend zu rechnen ist, kommt noch die Wirkung des elektrischen Feldes im Transformator und Schalter hinzu. Die Wirkung des elektrischen Feldes scheint mir, soweit die Beobachtungen hierfür einen gewissen Schluß zulassen, in der Bildung und Erhaltung der hochmolekularen Säuren und Laktone als Übergangsstoffe zu den wirklichen asphaltartigen Polymerisationsprodukten oder auch zu Kondensationsprodukten (vgl. Voltoöle) zu liegen. Andererseits habe ich stets im Transformatorschlamm die sehr beachtlichen Mengen von Essigsäure gefunden, die sich sonst nur im Turbinenschlamm und in der Verpuffungsmaschine finden. Im Lager, im Zylinder der Dampfmaschine usw. finden sich vielfach höhere Säuren, Laktone usw. bis zu asphalt- und harzartigen Gebilden. Ich möchte dies nur vorsorglich erwähnen und endgültige Schlussfolgerungen aufsparen, bis das experimentelle Material größer und dadurch durch-

<sup>53)</sup> Neftjanoe Chosjajastvo 8, 38.

<sup>54)</sup> Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1926, 316 [1926].

<sup>55)</sup> Bull. S. E. V. 1925, 201. <sup>56)</sup> A. a. O. 27, 42.

<sup>57)</sup> Heyden u. Typke, Erdöl u. Teer 1926, 316.

<sup>58)</sup> Elektrotechn. Ztschr. 1927, 39. <sup>59)</sup> A. a. O. 70.

<sup>60)</sup> A. a. O., Elektrizitätswirtschaft 1927, 314.

<sup>61)</sup> Ind. engin. Chem. 13, 901.

<sup>62)</sup> Mitt. d. staatl. Prüfungsanstalt Stockholm 1924; vgl.

Referat Heyden, Sonderheft 77 D. V. M., S. 23.

<sup>63)</sup> Heyden u. Typke, Petroleum 1926, 1024.

<sup>64)</sup> Dieselben. Ebenda 1927, 1131.

<sup>65)</sup> Dieselben. Ebenda 1927, 15; Elektrizitätswirtschaft 1927, 328.

<sup>66)</sup> Vgl. z. B. Holde, Kohlenwasserstoffe u. Fette, 6. Aufl., 271; Großmann, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1927, 482, Eichwald, Mineralöle S. 92.

<sup>67)</sup> Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern 5, 160.

<sup>68)</sup> Sonderheft des D. V. M., S. 35.

sichtiger wird.“ Auch Schendell<sup>69</sup>) ist der Ansicht, daß das Vorhandensein des elektrischen Feldes nicht unbeachtet bleiben darf. Stäger<sup>70</sup>) ist nicht der Ansicht, daß ein Einfluß des elektrischen Feldes stattfindet. Er weist auf die Versuche von Rodman<sup>71</sup>), der bei Versuchen mit hohen Periodenzahlen (bis zu 1 000 000) und hohen Spannungen (bis 100 000 Volt) keinen Einfluß erhielt, und Crago und Hoduette<sup>72</sup>), die ebenfalls die Zusammenhänge zwischen Schlammbildung bzw. Ölzersetzung und elektrischem Feld untersuchten, hin. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß das elektrische Feld bis zur Koronapspannung keinen Einfluß auf das Öl ausübt. Bei Erreichen der Koronapspannung traten jedoch Ionisationserscheinungen auf. Auch Stäger selbst hat bei Versuchen keine Änderung der Verschlammung festgestellt, nur der an den Wicklungen abgesetzte Schlammi wurde rasch aufgelockert.

Andersen<sup>73</sup>) gibt an, daß in Gegenwart von Kupfer und Eisen bei der dort angewandten Prüf-

<sup>69</sup>) Elektrizitätswirtschaft 1927, 316.

<sup>70</sup>) Sonderheft des D.V.M., S. 11. <sup>71</sup>) Electric Journ. 1923.

<sup>72</sup>) Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. 44, 219 [1925].

<sup>73</sup>) Asea Tidning 16, 92 [1924].

methode die Schlammbildung um 100%, die Bildung von Säure- und löslichen Teerstoffen und Harzen um 35% höher war, wenn das elektrische Feld angelegt wurde. Das elektrische Feld hatte eine durchschnittliche Stärke von 10 000 Volt.

Ob es sich bei den von Andersen beobachteten Erscheinungen nicht vielleicht nur um eine durch den Strom verursachte Wärmewirkung handelt, bleibe hier dahingestellt<sup>74</sup>). Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß verschiedene Öle verschieden auf den Strom reagieren; aus diesem Grunde kann sich die von Andersen vorgeschlagene Prüfung vielleicht als nützlich erweisen; allerdings ist ja im allgemeinen kein sehr großes elektrisches Feld im Transformator vorhanden.

Damit sind die Faktoren, die die Veränderungsvorgänge des Transformatorenöls beeinflussen, wohl zu einem wesentlichen Teil erörtert worden, und es werden in einer weiteren Arbeit die gebildeten Veränderungsprodukte und die Schutzmaßnahmen, die zur Verlängerung der Lebensdauer der Ölfüllung der Transformatoren dienen sollen, besprochen werden.

[A. 136.]

<sup>74</sup>) Vgl. Heyd, Petroleum 1926, 551.

## Die Pufferung als biologisches Prinzip.

Von Dr. VIKTOR BERMAN, Olmütz.

(Eingeg. 28. November 1928.)

Eine Fülle von Erscheinungen, die mit Lebensvorgängen in der Natur im Zusammenhang stehen, findet ihre teilweise Erklärung in jener interessanten Eigenschaft, die man gewöhnlich als Pufferung bezeichnet. Man versteht darunter die manchmal ganz bedeutende Resistenz von Stoffen oder Lösungen gegenüber Änderungen ihrer aktuellen Acidität. Diese Eigenschaft ist von fundamentaler Bedeutung und, da sie überall und auf allen Gebieten organischen Lebens anzutreffen ist, wird man ihre Existenz als eine unbedingt notwendige Voraussetzung für eine normale Lebenstätigkeit ansprechen und ihr die Kennzeichnung als biologisches Prinzip mindestens in demselben Maße zubilligen müssen als etwa der Bakterientätigkeit oder dem Liebigschen Minimumgesetze für den Aufbau der höheren Pflanzen.

In folgendem soll ein kurzer Überblick über die Pufferung (7) in verschiedenen Gebieten und die daraus folgenden praktischen Resultate gegeben werden.

Es liegt nahe, daß das Studium der Pufferung biologisch besonders vorteilhaft an niederen Pflanzen, z. B. der Hefe, erfolgen wird. Man kann hierbei sowohl die Einwirkung verschiedener gepufferter Nährösungen auf die Hefe als auch umgekehrt die Beschaffenheit der Gärmedien durch die Lebenstätigkeit der Hefe studieren. Als technisches Beispiel der ersten Art möge die Preßhefefabrikation herangezogen werden. Hier dient die gut gepufferte Melasselösung, die mit Nährsalzen versetzt ist, als Nährlösung für die Hefe. Ist die Melasse nicht genügend gepuffert, so degeneriert die Hefe. Eine solche Melasse kann aber durch Zufügung gut puffernder Stoffe unschädlich gemacht werden. Dieses Verhalten ist in der Praxis wiederholt beobachtet und die Gegenmaßnahmen sind in der angegebenen Richtung mit Erfolg angewandt worden.

Mißt man die Titrieracidität während einer normalen Hefegärung, so beobachtet man ein Ansteigen von 0,1 auf den zehn- bis fünfzehnfachen Wert der Anfangsacidität (1,0—1,5) und nachher ein Fallen auf un-

gefähr den Anfangswert. (0,1 Acidität bedeutet, daß 100 ccm Maische durch 0,1 ccm  $n/1$  Natronlauge gegen Lackmus als Indicator neutralisiert werden.) Würde man aber dieselbe Hefe in Wasser aufschlemmen, das mit der gleichen der Titrieracidität im Maximum entsprechenden Säuremenge versetzt ist, so würde die Hefe, wenn nicht binnen kurzer Zeit getötet, so mindestens plasmolysiert und schwer geschädigt sein. Diese paradoxe Tatsache findet ihre erschöpfende Erklärung in der puffernden Wirkung des Nährmediums und der durch die Gäraktivität gebildeten Stoffe. Untersucht man nämlich die Änderung der Pufferung während der Gärung, so findet man, daß die Pufferung zunimmt und eben da am kräftigsten einsetzt, wo die Titrieracidität ihren höchsten Wert erreicht<sup>1)</sup>.

In der Praxis ist die Tatsache bekannt, daß eine Gärung im technischen Sinne unmöglich ist, wenn als Nährlösung reiner Zucker (Raffinadezucker) mit mineralischen Salzen angesetzt wird, daß es aber möglich ist, eine solche Zuckerlösung zu vergären, wenn man statt Raffinadezucker den weitaus billigeren Rohzucker verwendet. Hierfür hatte man bisher keine ausreichende Erklärung. Nach den vorausgeschickten Erörterungen dürfte es klar sein, daß die, wenn auch geringen, am Zucker haftenden Mengen puffernder Melasse bereits genügen, um die Nährlösung so weit zu puffern, daß eine Gärung möglich ist.

Es möge an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei Lebensvorgängen, wie der Gärung, Atmung, Verdauung usw., eine erhöhte Säurebildung auftritt und auftreten muß, und daß die Natur selbst dafür sorgt, die schädlichen Wirkungen der Säurebildung zu kompensieren, indem die Träger der dabei stattfindenden chemischen Umsetzungen, puffernde Stoffe, in erster Linie Eiweißstoffe sind. Die theoretisch wichtigen Gärversuche von Pasteur, Duclaux, Wildiers und Kossowicz ergaben, daß eine Hefe-

<sup>1)</sup> Wechschr. Brauerei 43, 44 [1925].