

Frage man nun, welche praktische Bedeutung die chemische Aktivität der Röntgenstrahlen heute hat, so kann man wohl nur einen Fall nennen, der allerdings besonders wichtig, aber in absehbarer Zukunft sicher im einzelnen unerklärlich ist, nämlich den biologischen Effekt, von dem man in der Röntgentherapie Gebrauch macht. Auch hier hat man es mit der zerstörenden Wirksamkeit bewegter Elektronen auf hochkomplizierte organische Moleküle zu tun. Dem therapeutischen Effekt wesensgleich ist natürlich die baktericide Wirkung der Röntgenstrahlen. Aber während die physiologischen Wirkungen der sichtbaren Frequenzen und ihrer Nachbargebiete sehr manigfaltig sind — die besondere Enge des Spektralbereichs, der auf der menschlichen Haut die Pigmentbildung auszulösen vermag, ist ein gutes Beispiel dafür, wie chemische Reaktionen und eingestrahlte Quanten in diesem Wellenbereich fein aufeinander abgestimmt sind —, ist die Abhängigkeit des physiologischen Effektes von der Frequenz bei den Röntgenstrahlen vergleichsweise wenig differenziert. Aber den beiden grundsätzlich verschiedenen Arten der Therapie, die man als Oberflächentherapie und als Tiefentherapie unterscheidet, liegt auch ein physikalisch grundsätzlich verschiedener Vorgang zugrunde. Bei der Oberflächentherapie werden Wellenlängen angewandt, die an der Körperoberfläche zum größten Teil absorbiert werden, und deren chemischer

Effekt eben durch die Elektronen entsteht, die durch den Absorptionsakt selbst abgelöst werden. Die Wirksamkeit dieser Therapie ist also jedenfalls im Prinzip dadurch bestimmt, wieviel Röntgenenergie von dem Gewebe an den einzelnen Stellen absorbiert wird, wozu dann die verschiedenen chemischen Empfindlichkeiten des Gewebes gegen den zerstörenden Einfluß der bewegten Elektronen Komplikationen bringen. Bei der Tiefentherapie aber wendet man Strahlungen an, die von dem Gewebe praktisch gar nicht absorbiert werden, indem man die weichen Strahlen, die die Röhre notwendig mit abgibt, als in diesem Falle hochgefährlich herausfiltert. Hier besteht die Wechselwirkung zwischen dem Gewebe und der Strahlung in dem Prozeß der Streuung, und die hierbei ausgelösten Comptonelektronen rufen die Effekte der Tiefentherapie hervor. Diese Comptonelektronen entstehen ganz unspezifisch in dem durchstrahlten Gewebe, aber spezifisch ist offenbar in den verschiedenen Zellen die dadurch ausgelöste chemische Reaktion, indem das Tumorgewebe anders als das gesunde auf die Röntgenstrahlen reagiert. Der Unterschied der Oberflächentherapie und der Tiefentherapie ist grundsätzlich also der, daß es bei der Oberflächentherapie Photoelektronen, bei der Tiefentherapie aber Comptonelektronen sind, die biologisch-chemische Reaktionen von im einzelnen ganz undurchsichtiger Art auslösen.

[A. 201.]

## Neuere Beiträge zur Frage des Angriffes von Metallrohrleitungen durch Gleich- und Wechselstrom.

Von Dr. W. BECK, Zehlendorf.

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Wasserchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 1. Juni 1928.

(Eingeg. am 30. Juli 1928.)

Man könnte glauben, daß in der Überschrift genannte Problem sei, zum wenigsten was Gleichstrom anbetrifft, befriedigend gelöst, d. h. es gehört bereits der Vergangenheit an. Diese Vermutung dürfte indessen für die heute zu behandelnde besonders schwierige Teilfrage genau so wenig erfüllt sein, wie etwa für das Gesamtgebiet der Korrosion. Wegen der überragend großen Wichtigkeit, welche diese Vorgänge für die Praxis besitzen, d. h. für Bahn- und Rohrleitungseigentümer, hat man sich in der Mehrzahl der Untersuchungen in allererster Reihe damit befaßt, wie man der Erdstromgefahr am besten begegnen kann. Da in immer größerem Ausmaße eine Umstellung der elektrischen Bahnen auf Wechselstrom stattfindet, sind Untersuchungen einer eventuellen Einwirkung auf Rohrleitungen bei dieser Betriebsart von allergrößter Wichtigkeit für die Zukunft. In diesem Sinne dürften allerdings die Vorgänge beim Bahnbetrieb mit Gleichstrom zum größten Teil überlebt sein.

### 1. Gleichstrombahnen.

Eine eingehende Klärung dieser verwickelten Fragen, um damit an eine wirksame Bekämpfung der Gefahr gehen zu können, war erst dann möglich, als es gelückte, das Problem als ein vor allem elektrotechnisches angenähert rechnerisch zu erfassen. Die mathematische Theorie, mit deren Hilfe es gelingt, den Verlauf der Streuströme exakt zu beschreiben und damit bei Anwendung geeigneter Daten die Vorgänge vorzusuberechnen, verdanken wir Karl Michalka. Bevor wir hierauf näher eingehen, sollen noch einige für das Verständnis unbedingt notwendige Allgemein-

bemerkungen vorausgeschickt werden. Bei Gleichstrombahnen geht die Speisung in der folgenden Weise vonstatten: die Triebwagen sind zur Stromzufuhr mit dem Fahrdräht verbunden, während die Rückleitung in der Regel durch die Schienen selbst erfolgt. Das Kabel ist meist mit dem positiven Pol des stromerzeugenden Dynamos verbunden, während die Schiene am Minuspol liegt. Diese Art der Polung ist auch den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt. Aus den Gesetzen der Spannungsverteilung für elektrische Bahnen folgt, daß, falls sich der Wagen im Endpunkte der Gesamtstrecke befindet, die Schiene am Speisepunkt ihre höchste negative Spannung gegen die Erde hat, während das positive Spannungsmaximum am Streckenendpunkt liegt, d. h. die Potentialdifferenz ist am Streckenanfangs- und -endpunkt gleich groß, aber entgegengesetzt gerichtet. In der Mitte der unverzweigten freitragenden Strecke (da dieselbe nur einen Speisepunkt besitzt) befindet sich eine Stelle, genauer Zone, die sogenannte neutrale, wo die Spannung gegen Erde gleich Null ist. Die folgende Abb. 1 zeigt die Verhältnisse zwischen Schiene und Rohr noch einmal im Bilde. Hier ist  $I$  die Gesamtstromstärke in der Schiene,  $i$  die Totalrohrstromstärke. Die Wagenstellung hierbei ist in der Gegend des Streckenendpunktes. Von dort breiten sich dann die Stromlinien schleifenförmig durch Boden und Rohrleitung bis in beträchtliche Tiefen aus, um wieder durch das Erdreich in der Nähe der Zentrale zum Speisepunkt zurückzukehren. Nach dem eben über die Spannungsverteilung gegen Erde Gesagten wird man auch an der Rohrleitung drei Zonen zu unterscheiden haben. Der

positive Rückstrom tritt in die Rohrleitung ein und wird dieses Gebiet in seiner ganzen Breite kathodisch polarisieren, dann folgt die neutrale Zone, und schließlich treten die Rohrströme wieder von der Oberfläche im sogenannten Austritts- oder Korrosionsbereich aus. Dieses wird daher anodisch polarisiert, und hier treten die Angriffserscheinungen ausgeprägt auf. Wie man sieht, ist der Rückstrom einer dreifachen Verzweigung

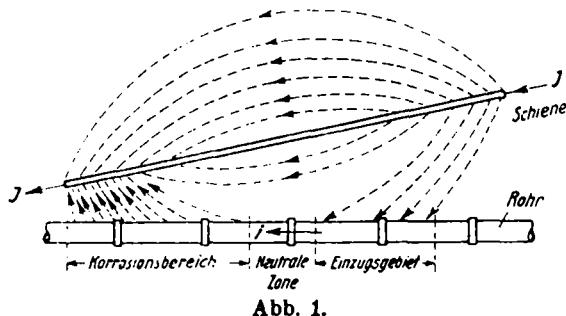


Abb. 1.

in Schiene, Erde und Rohrleitung unterworfen. Die beiden letzten Teile sind als Nebenleiter in den Stromkreis eingeschaltet.

Streuströme treten praktisch in allen Fällen auf, denn es wird unvermeidlich sein, falls nicht gerade geschweißte Schienenstoßverbindungen vorliegen, die indessen ihre großen Nachteile haben, daß sich an diesen Stellen Störungen der Leitfähigkeit mitunter werden einstellen müssen. Auch ist es unmöglich, eine vollständige Isolation des Schienenstranges gegen Erde zu erreichen. Ein so verwickelter Fall wie der vorliegende wird sich dann, und auch nur dann angenähert rechnerisch behandeln lassen, wenn man in hinreichender Weise vereinfachte Annahmen den Betrachtungen zugrunde legt. So werden Schwankungsscheinungen in der Strombelastung der Gleise, Unregelmäßigkeiten, die in den Erd-, Schienen- und Rohrwiderständen durch vielerlei unkontrollierbare äußere Momente hervorgerufen werden können, sich kaum je vorausberechnen lassen. Trotzdem haben die Vorstellungen Michalakes eine hohe klärende Bedeutung erwiesen und den Weg gezeigt, den man zu beschreiten hat, um zu wirksamen bahntechnischen Maßregeln gegen die Erdstromgefahr zu gelangen. Zur vereinfachenden Grundlage dieser Gedankengänge wird also, um noch einmal zusammenzufassen, gemacht: der Fall einer geradlinigen, unverzweigten freitragenden Bahnstrecke, der parallel in einem bestimmten Abstand (bis 200 m) eine Rohrleitung läuft. Weiter wird angenommen, daß dem Gleis der Strom in gleichmäßiger Weise zugeführt wird, das würde weitgehend dann erfüllt sein, wenn der Abstand zwischen den einzelnen verkehrenden Wagen sehr (unendlich) klein ist und jeder Wagen denselben Stromverbrauch hat. Auch sollen sämtliche Widerstände, bezogen auf die Längeneinheit in den Schienen  $W_s$  und Rohren  $W_r$  und beim Stromübergang durch den Boden  $W_u$  längs der Gesamtstrecke, gleich bleiben. Aus den hier nicht näher zu gebenden Ableitungen, durchgeführt mit Hilfe der „Kirchhoff'schen Gesetze der Stromverzweigung“, ergibt sich eine bestimmte Proportionalität zwischen der Erdstromdichte längs der Strecke und der Spannung Rohr/Schiene, d. h. diese Spannung verändert sich und mit ihr die Erdstromdichte zur Länge des Gleises exakt nach der Form einer gemeinen Kettenlinie.

Es ergibt sich nach Michalke für die Stromdichte an der Rohroberfläche im Korrosionsbereich  $i_{\max}$  als Maximumsbedingung die Differentialgleichung erster Ordnung

$$i_{\max} = \frac{10k}{\pi D} \left[ \frac{1}{L} \frac{dI_r}{d\zeta} \right]$$

wo  $D$  den äußeren Rohrdurchmesser in Millimetern,  $k$  eine Größe, die bei bekannter Entfernung zwischen den beiden Metalleitern vom Durchmesser in bestimmter Weise abhängt,  $I_r$  die Stromstärke im Rohr und  $\zeta$  denjenigen Faktor bedeutet, mit dem man  $L$  multiplizieren muß, um den Abstand vom Streckenendprodukt zu erhalten, der dem jeweilig auftretenden Schienenstrom entspricht. Hieraus ergibt sich ganz allgemein, wenn man die Exponentialfunktionen wie üblich in die Form der Hyperbelfunktion bringt.

$$i_{\max} = \frac{10k}{\pi D} \left[ \frac{L \alpha}{\operatorname{Tang}(L \alpha)} - 1 \right]$$

und

$$\alpha = \sqrt{\frac{W_s + W_r}{W_s}}$$

und für die Spannung Rohr/Schiene  $E_x$

$$E_x = -W_u \left[ \frac{1}{L} \frac{dI_r}{d\zeta} \right]$$

und ausgewertet

$$E_x = \frac{2E}{(L \alpha)^2} \left[ \frac{\operatorname{Cos}(\zeta L \alpha)}{\operatorname{Sin}(L \alpha)} - 1 \right]$$

wo  $E$  der maximale Spannungsabfall in der Schiene bei unendlich großem Übergangswiderstand ist. Hier bezeichnet

$$\frac{\operatorname{Cos}(\zeta L \alpha)}{L \alpha}$$

die Gleichung der gemeinen Kettenlinie mit dem Parameter  $\frac{1}{L \alpha}$ .

Da in den diesbezüglichen Ausdrücken die Länge der freitragenden Strecke und die Widerstandsgrößen als Exponentialfunktion auftreten, was die Übersichtlichkeit und Handlichkeit der Ergebnisse erheblich erschwert, werden diese Ausdrücke in Reihen entwickelt und geeignete Näherungswerte eingeführt. Es ergibt sich dann für den Verlauf des Schienen- als auch Rohrpotentials schließlich eine Beziehung parabolischer Form. Man erhält somit auch für den gesamten Erdstrom für die Totalgleislänge  $L_{\max}$

$$(1) \quad i_{\max} = K \frac{I W_s L^2}{w}$$

$K$  ist eine von der Art der Streckenbelastung abhängige Konstante,  $I$  und  $w$  sind mittlere Werte der Schienestromstärke für die Gesamtstreckenlänge und des Erd- und Übergangswiderstandes.  $W_s$  ist der mittlere spezifische Schienewiderstand. In einer neueren Untersuchung hat Besig theoretisch gezeigt, daß diese angenäherten Berechnungen nur bei verhältnismäßig kleinen Streckenlängen und großen Übergangswiderständen zu brauchbaren Ergebnissen führen. Ist diese Bedingung nicht oder zu unvollständig erfüllt, so erhält man für den Rohrstrom, die Erdstromstärke und den Spannungsabfall in den Gleisen zu „kleine“ Werte.

In den Jahren 1910/1911 wurden die bekannten „Vorschriften zum Schutz der Gas- und Wasserrohre gegen Erdströme elektrischer Bahnen“ von der vereinigten Erdstromkommission, gebildet aus den für diese Gebiete führenden Verbänden, ausgearbeitet. Man kann diese Vorschriften gewissermaßen als ein Ergebnis der Diskussion des obigen Ausdruckes vom Standpunkte der Praxis, gestützt auf vielfältige Messungen, die man besonders Haber und Mitarbeitern sowie Besig verdankt, ansehen.

So wird sich aus obiger Formel ergeben, daß man den Schienewiderstand möglichst klein halten muß, d. h. auf eine gute Verbindung der Stoß wird besonders zu achten sein. Auch wird man keine zu schmalen Profile anwenden dürfen. Hoch wird dagegen der Erd-, Übergangs- und Rohrwiderstand zu halten sein; Verlegen auf trockener Grundlage, die eventuelle Benutzung von Schutzanstrichen und beim Rohr der Einbau isolierender Stoßverbindungen werden wirksame Maß-

regeln sein. Man begegnet einer allzu großen Länge der Gleisstrecke durch Unterteilung der Linie, indem mehrere Speisepunkte angelegt werden. Einer zu hohen Strombelastung der Rückleitungsschiene kann man durch Hinzuschalten eines „Nulleiters“, sogenanntes „Dreileitersystem“, wirksam steuern. Auch kann man die Schienenspannung vermindern durch Einbau von „Kappenschen Saugtransformatoren“.

Maßgebend für die Anfressungsgefahr ist vor allem die maximale spezifische Stromdichte im Austrittsgebiet nahe der Rohroberfläche. Man bedient sich, wenn man eine direkte Bestimmung dieser Art auszuführen hat, eines von Haber sinnreich konstruierten Erdcouloimeters, sogenannter „Haberscher Rahmen“, in Verbindung mit einem hochempfindlichen Drehspulengalvanometer. Erreicht die Dichte der aus den Leitungen austretenden Rohrströme den Mittelwert von  $0,75 \text{ mA/dm}^2$  so sind die Rohrleitungen durch die Bahn unbedingt als gefährdet zu bezeichnen. Die folgende Tabelle, die eine Auswahl von Erdstrommessungen, die Bézig in Genf an besonders gefährdeten Stellen des Rohrnetzes ausgeführt hat, darstellt, zeigt die Berechtigung dieser Zahl. Die Mittelwerte der Reihen 4 und 6 beziehen sich auf eine charakteristische Betriebsperiode des betreffenden Streckenabschnittes.

Tabelle 1.  
Gemessene Erdstromdichten.

Nr.	Bodenbeschaffenheit	Rohr		Stromdichte in $\text{mA/dm}^2$	Spannung zwischen Rohr und Schiene in V	
		Größe und Lage	Zustand		Maximaler Wert	Maximaler Wert
1	2	3	4	5	6	7
1	Lehm mit Sand und Steinen vermischt, feuchter Boden	Gußrohr 100 mm $\varnothing$ parallel mit Schiene 0,9 m unter Boden	Angerostet noch keine Anzeichen von Korrosion	0,10	0,31	0,65 0,9
2	Lehm und Sand, wenig feuchter Boden	Gußrohr 80 mm $\varnothing$ Kreuzung mit Schiene 1,0 m unter Boden	Deutliche Anzeichen von Korrosion	0,33	0,93	1,0 3,2
3	Trockener Sand und Schutt, mit Schotterstein vermischt	Schmiedeeisernes Rohr 20 mm $\varnothing$ Kreuzung mit Schiene 0,3 m unter Boden	Ausgeprägte Korrosion	0,51	1,14	2,1 4,5
4	Sand mit Steinen vermengt, wenig feuchter Boden, a. d. Korrosionsstelle Sickerwasser	Bleirohr 20 mm $\varnothing$ Kreuzung mit Schiene 0,9 m unter Boden	Starke Korrosion Rohr ist undicht geworden	0,87	2,04	0,9 2,9

Vor kurzem sind all diese Fragen durch sorgfältige und umfassende theoretische sowie messende Untersuchungen, die von maßgebenden Spezialisten zusammen mit dem Schweizer Elektrotechnischen Verein (S. E. V.)

ausgeführt worden sind, weiter geklärt worden. Die bisherigen Ergebnisse wurden vollauf bestätigt und zum Teil erweitert, besonders auch durch Berücksichtigung der Verhältnisse, wo die Gleise von Rohrleitungen gekreuzt werden. Vorbildlich und von großem Wert ist in diesen Arbeiten besonders die genaue und umsichtige theoretisch-praktische Durcharbeitung der ausgedehnten Meßmethodik. Die Ergebnisse sind, wie gesagt, ähnlich wie oben angedeutet. Man erhält, wenn man mit  $\delta$  die Dicke der zerstörten Rohrschicht an einer Stelle bezeichnet, unter Beibehaltung der im Original angewandten Bezeichnung die Beziehung

$$(2) \quad \delta = K \left( \frac{\alpha}{\gamma} \right) \frac{T \cdot p_{\max}}{\Delta \cdot r_e}$$

wo  $K$  von der Art der Streckenbelastung abhängig,  $\alpha$  das elektrochemische Äquivalent des Röhrenmetalls,  $\gamma$  sein spezifisches Gewicht,  $T$  die Zeit, die ein Wagen braucht, um die Gesamtstrecke in einer Richtung zu durchlaufen,  $p_{\max}$  den maximalen Spannungsabfall des Schienenstromes,  $r_e$  den Totalerwiderstand,  $\Delta$  eine vom Rohrdurchmesser in bestimmter Weise abhängige Größe bedeutet.

Allgemeiner ergibt sich hier

$$\delta = \frac{I r_s \alpha n}{\Delta r_e \gamma} \int_0^T \left| t - \frac{t^2}{2T} \right| dt$$

wenn  $I$  die Schienenstromstärke,  $r_s$  der spezifische Schienewiderstand und  $n$  die Geschwindigkeit bezeichnet, die ein Wagen braucht, um in der Zeit  $T$  die Gesamtstrecke von der Länge  $L$  zurückzulegen, und  $t$  die Zeit bedeutet, die ein Wagen braucht, um vom Nullpunkt den Abstand zu erreichen, der dem Schienenstrom  $I$  entspricht. Durch Einführen des maximalen Spannungsabfalls erhält man dann Formel 2.

Neben diesen Betrachtungen, die ausgesprochen elektrotechnischer Natur waren, wird es auch von großem Interesse sein, sich Klarheit zu verschaffen, wie der Angriff durch die elektrischen Ströme im Erdreich elektrochemisch zu verstehen ist. Auch wird es wichtig sein, zu betrachten, in welch besonderer Art die verschiedenen wichtigsten Röhrenmaterialien angefressen werden. Zu diesen Fragen können wir uns auf eine größere Zahl von Laboratoriumsversuchen stützen, die wir vor allem Haber und Goldschmidt verdanken.

Versuche des elektrolytischen Angriffes von Eisen-elektroden aus verschiedenen technischen Materialien ergaben ähnliche Zerstörungsscheinungen, wie in der Praxis beobachtet. Analysen zeigten, daß Silicium und Phosphor zu Siliciumdioxid und Phosphorpentoxid oxydiert worden waren, die als Eisenoxydulsalze, gemengt mit Eisen- und Kohleteilchen, unter Bewahrung ihrer ursprünglichen Rohrform zurückbleiben. Auch eine große Menge des Eisens war oxydiert worden; nach K r ö h n k e in einer großen Reihe von Fällen aus der Praxis über 50%. Die ganze Masse zeigte sich als von ritzbarer und sogar schneidbarer Konsistenz. Wie ist es nun zu erklären, daß das Eisen nicht anodisch passiviert, sondern wohl primär gelöst und dann oxydiert sich in Rost umwandelt? Zur Beantwortung dieser Frage wird man sich zu vergegenwärtigen haben, daß die Bodenflüssigkeit erheblich carbonat- und chloridhaltig ist und auch freies Alkali enthält. Es wird also an der Anode zur Entladung von  $\text{CO}_3^{2-}$  kommen, d. h. unter geeigneten Bedingungen etwas Kohlendioxid sich unter Bicarbonatbildung auflösen. Auch wird hier eine gewisse Menge von dem elektrolytisch abgeschiedenen Chlor in Lösung bleiben. Auf diese Weise wird es zur

Bildung eines sauer reagierenden Flüssigkeitsfilmes in der Gegend des positiven Pols kommen müssen. Dieser Schicht kann eine merkliche Beständigkeit innewohnen, weil der Ionenstauung entgegenwirkende Konvektions- und Diffusionsvorgänge durch die Natur des Bodens erheblich behindert werden dürfen. In einer sauren und auch chloridhaltigen Lösung kann es indessen nie zu einer Passivierung kommen. Diese Beobachtungen konnten durch vielfache Laboratoriumsversuche weitgehend bestätigt werden.

Wir sehen also, daß der chemische Angriff des Rohres durch den Strom begünstigt wird. Die Zerstö-

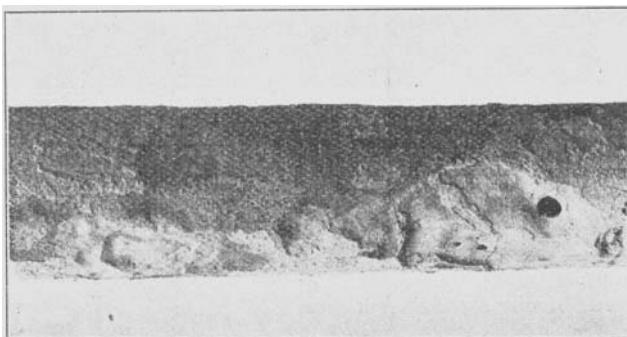


Abb. 2.

rung findet im allgemeinen so statt, daß sogenannte „Pittings“, lochartige Durchfressungen, entstehen, welcher Vorgang meist unabhängig vom Material sein wird und nur von der Stromdichte bestimmt ist, die an den verschiedenen Stellen der Oberfläche herrscht. Dieses zeigen noch die Photographien in Abb. 2, 3 und 4. Abb. 3 zeigt die Oberfläche eines Gußeisenrohres, Abb. 2 eines Schmiedeeisenrohres, Abb. 4 eines Zinkrohres, alle unter dem Einfluß von vagabundierenden Strömen korrodiert.

Was indessen den feineren Mechanismus der Zersetzung besonders bei den verschiedenen Eisenmaterialien anbetrifft, so ergeben sich hier erhebliche Unterschiede, wie wir seit den grundlegenden mikrographischen Untersuchungen von Kröhnke genauer wissen. Während bei den kohlenstoffärmeren Schmiederohren

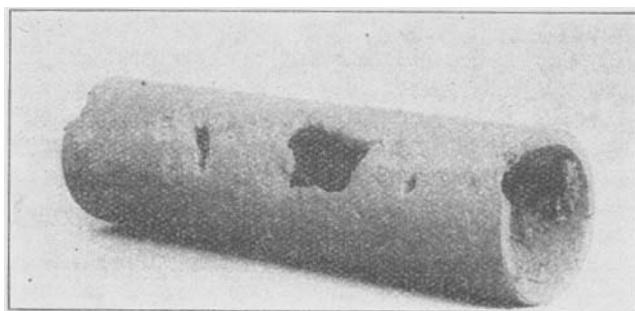


Abb. 3.

in der Mehrzahl der Fälle nur eine geringe Unterstützung der Rostung stattfindet, tritt bei den kohlenstoffreicherem Gußrohren die sogenannte „Graphitierung“ ein.

Es zeigt sich, daß graues Roheisen in der Weise graphitisch zersetzt wird, daß der im gewöhnlichen grauen Gußeisen befindliche Perlit, das Eutektikum von Ferrit und Cementit, welcher in lamellarer Form im Schliffbild halbdunkel erscheint oder als Übergangsform zur troasto-sorbitischen Gruppe als dunklere, mehr oder minder verschwommene Partie verschwindet, indem anscheinend nur der Ferrit bei der Oxydation herausgelöst wird. Der schwarze Graphit, der im

unangegriffenen Material in Lamellen, seltener in rundlicher oder kompakter Form vorkommt, bleibt im Eisen, geht aber in einen eigenartigen, je nach dem Grad der zerstörenden Einwirkung grauweiß bis weiß erscheinenden Zustand über. Die anderen Bestandteile, weißer Cementit und Phosphideutektikum, bleiben unverändert. Anschaulich stellen sich diese Verhältnisse auch in den folgenden vier mikrophotographischen Aufnahmen, in den Abb. 5, 6, 7 und 8, dar. Abb. 5 zeigt das normale Aussehen des polierten grauen Roheisenschliffes. Man sieht wenig lamellaren schwarzen Graphit nebst kleinen



Abb. 4.

Rissen und dunklen ausgesprengten Stücken auf hellem Grunde. Schliffbild 6 läßt schon im ungeätzten Zustande hellen Cementit und lamellaren sowie kompakten Graphit und besonders halbdunkle Perlitpartien erkennen. Nach dem Atzen mit alkoholischer Chlorwasserstofflösung erhält man die folgenden Atzbilder. Bild 7 zeigt wieder die Struktur des unangegriffenen Materials. Bild 8 zeigt einen Schliff aus einer graphitierten Stelle. Man sieht weißen Cementit und halbdunkle Perlitinseln, schwarzer lamellarer Graphit ist nur ganz vereinzelt zu sehen, dagegen finden sich dünne weiß-graue Fäden, welche die gleiche Form und Länge haben, wie ihn der schwarze Graphit in Lamellenform aufweist. Nach den Feststellungen von Bauer und Wetzel soll aber nicht

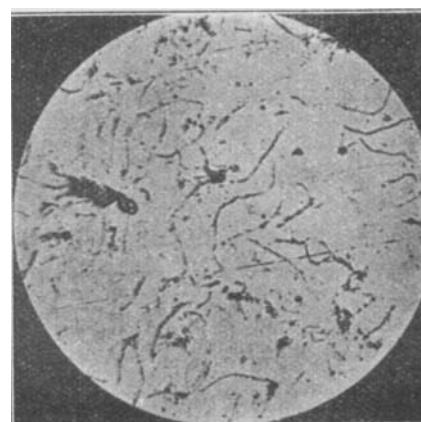


Abb. 5.

nur graues, sondern auch halbiertes und sogar völlig graphitfreies weißes Roheisen graphitieren können.

Wo Erdstromgefahr vorhanden ist, wird es daher empfehlenswert sein, kein Gußrohr zu verwenden. Mit einem direkten Oberflächenschutz gegen diese Gefahren hat man bis jetzt wenig günstige Erfahrungen gemacht. Vielleicht verhalten sich hier Rohre aus irgendeinem veredelten Gußeisen besser als aus gewöhnlichem. Wie dem Vortragenden bekannt geworden ist, hat man in den Vereinigten Staaten auch gute Erfahrungen mit Rohren aus dem sogenannten „Armco-Eisen“ gemacht.

## 2. Wechselstrombahnen.

Da wir sicher in einer nicht allzu fernen Zukunft eine allgemeine Umstellung unserer elektrischen Bahnen auf Dreh- und Wechselstrombetrieb zu erwarten haben, wird eine nähere Betrachtung dieser Verhältnisse in bezug auf die Rohrnetze von besonders großer praktischer Bedeutung sein. Elektrolytische Prozesse werden, wie man annehmen kann, hier nur geringfügig sein, was durch Beobachtungen aus der Praxis und durch einige Laboratoriumsversuche von Bergius und Krassas sich auch bestätigt hat. Eine weitergehende Klärung der Sachlage verdankt man aber hauptsächlich wieder Breisig, der in jüngster Zeit theoretische und praktische Untersuchungen hierüber ausgeführt hat.

Es wird sich auch in diesem Fall darum handeln, erst auf theoretischem Wege zu einer Vorstellung zu gelangen, mit welcher Art von Erd- und Rohrströmen bzw. Spannungen man zu rechnen hat. Es möge wieder eine einpolige Wechselstarkstromleitung vorliegen und die

widerstand einen wesentlich komplizierteren Ausdruck darstellen wird als der gewöhnliche Gleichstromwiderstand.

Es ist dann der absolute Wert des scheinbaren Widerstandes  $w$ , wenn  $L$  den Selbstinduktionskoeffizient und  $r$  den Vektor des Ohmschen Gesamtwiderstandes und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit bedeutet als komplexer Ausdruck

$$w = r + j\omega L; \text{ wo } j = \sqrt{-1}.$$

Aber auch, wenn die stromtragende Leitung oder die Rohre gegen Erde sehr vollkommen isoliert sind, kann im elektromagnetischen Felde des Zwei- oder Dreiphasenstarkstromes durch Induktion in Erde oder Rohr Wechselstrom erzeugt werden. Auch durch Influenz, was für unsere Fälle weniger wichtig ist, kann Wechselstrom bei einer hinreichend geringen Leitfähigkeit der Zwischenschicht zwischen den beiden Leitungen hervorgerufen werden. (Freileitungen.)

Die Berechnung der vom Erdstrom in der Rohrleitung induzierten E. M. K. kann mittels Formeln durchgeführt werden, wie sie besonders von Breisig, Rüdenberg und Mayer entwickelt worden sind und

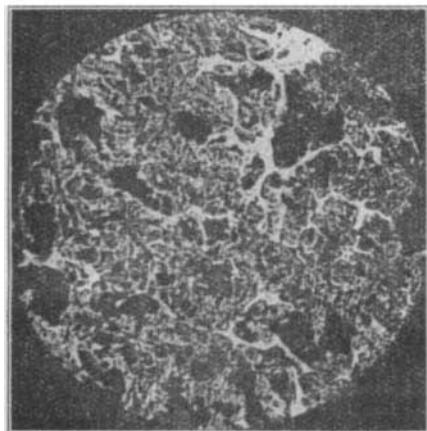


Abb. 6.

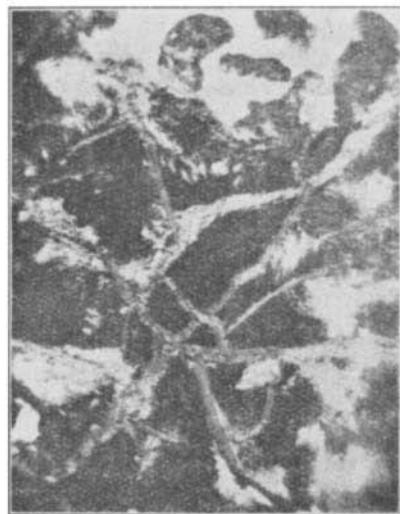


Abb. 7.

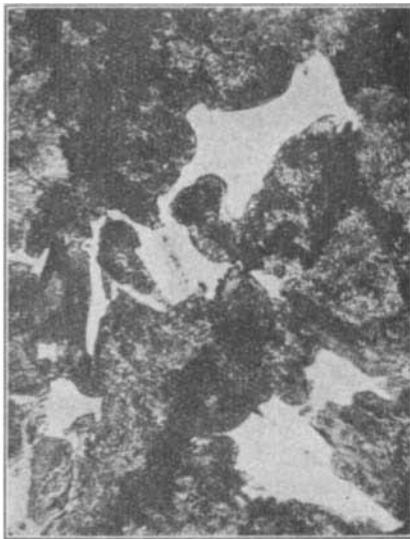


Abb. 8.

Rohrleitung parallel der Gleisstrecke verlaufen, welche zum Teil in Berührung mit Erde steht. Die Berechnungsergebnisse werden dann durch Messungen zu prüfen sein.

Die Möglichkeit der Entstehung von Strömen in Leitungen, die sich in der Gegend von Wechselstromleitungen befinden, sind vielfältiger als bei Gleichstrom. Man unterscheidet hier drei Fälle der Stromentstehung: 1. durch Berührung; 2. durch Induktion; 3. durch Influenz. Die rechnerische Behandlung wird hier zu ähnlichen Gesetzmäßigkeiten führen, wie oben bei Gleichstrom dargelegt. Nur der Widerstand der Metallleitungen ist bei Wechselstrom besonders zu behandeln, da hier die Größe der „Selbstinduktion“ der jeweiligen Leitung genau zu berücksichtigen ist. Jeder Wechselstrom erzeugt bei seinem Fließen im metallischen Leiter einen entgegengesetzt gerichteten Strom, dessen Potential abhängig ist von der Änderung der Stärke des induzierenden Stromes in der Zeiteinheit und weiterhin auch von Form, Dimensionen und Magnetisierbarkeit des Leiters. Da diese Gegenkraft der Induktion einer Steigerung des gewöhnlichen Widerstandes gleichkommt, so hat der Wechselstrom in metallischen Leitern immer einen größeren Widerstand zu überwinden als der Gleichstrom, welcher je nach Umständen mitunter mehrere Vielfache dieses Ohmschen Widerstandes betragen kann. Es ergibt sich so der gesamte Wechselstromwiderstand, der sog. „scheinbare Widerstand“, da ja hier die Stromrichtung zu berücksichtigen ist, nicht als einfacher skalarer Ausdruck, sondern als Summe der Vektoren des Ohmschen und des induktiven Widerstandes. Hieraus geht hervor, daß der Wechselstrom-

bei der Untersuchung der Ursachen von Störungen des Betriebes besonders bei Schwachstrom-Telegraphenfreileitungen, die parallel mit Einphasen-Wechselstrom gespeisten Bahnstrecken verliefen, auch praktisch auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden sind. Die exakte Entwicklung der z. B. von Breisig gegebenen Beziehungen ist mathematisch nicht ganz einfach, indem man hier auf „Bessel'sche Funktionen“ stößt, so daß man sich hier, wie auch schon bei den Gleichstromberechnungen geschehen war, mit geeigneten Näherungsausdrücken begnügen müssen.

So ergibt sich z. B. angenähert nach Breisig

$$I_x = \alpha \omega \left[ e^{-\pi \beta} \ln \left( \frac{\pi}{\alpha \beta} - 1 \right) + \frac{\pi}{4} \right]$$

wo  $s$  der spezifische Widerstand des Erdbodens ist und  $\vartheta$  die Größe der Phasenverschiebung, wenn der Argumentfaktor  $\beta$

$$\beta = \sqrt{\frac{2 \pi \omega}{s}}$$

Es ergibt sich für die vom Erdstrom induzierte Spannung in Volt  $e_x$  nach Breisig die Beziehung

$$(3) \quad e_x = \omega \times l \left[ \ln \left( \frac{2 l}{a} \right) - q \right] \left[ 1 - k \right] I \quad \text{wo } \alpha = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Hier ist  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit, d. h. die mit  $2 \pi$  multiplizierte Wechselstromfrequenz,  $l$  die Länge der Leiter,  $a$  der mittlere Abstand der Leitungen voneinander,  $q$  eine von äußeren Umständen abhängige Kon-

stante. Da  $k$  das Verhältnis von Schienenstrom zu induziertem Strom ist, so wird, wenn  $I$  die Gesamtrückstromstärke ist,  $(1-k)I$  derjenige Teil des Stromes sein, der durch den Nebenleiter fließt. Es folgen einige Meßergebnisse, zitiert nach Besig, die diese Verhältnisse näher beleuchten werden und an Wechselstrombahnen parallelaufenden Schwachstromleitungen ausgeführt worden sind.

In der 22 km langen Bahn Dessau-Bitterfeld wurden bei 15 m Abstand 3,0 V und bei 1,3 V/100 A/km Streckenbelastung festgestellt, das gibt bei einer Fahrdrähtbelastung von 200 A/km schon bei 10 km Parallelverlaufslänge, absolute Werte von 60 V bzw. 26 V!! In einer anderen Freileitung längs der Bahn wurden 10 V. und in einer Kabelader bis 11 V/100 A/km, an der Riksgränsenbahn in Schweden in 50 m Abstand 8 V, in Österreich 7,5 V und in der Schweiz an einem Kabel im Bahnkörper 5 V/100 A/km gemessen. Wird berücksichtigt, daß bei Kurzschluß in der Fahrdrähtleitung oder im Triebwagen noch bedeutend höhere Stromstärken als 20 A auftreten können, so läßt sich die mit dem Betriebe derartiger Bahnen verbundene Störung benachbarter metallischer Leitungen und Gefährdung der daran beschäftigten Personen ermessen.

Diese Beobachtungen an Schwachstromkabeln wurden auch durch Messungen, die Besig besonders an einer langgestreckten Ferngasleitung angestellt hat, bestätigt. Die Untersuchungen wurden ausgeführt an einer Rohrleitung der Gaswerke Hirschberg-Warmbrunn. Diese Leitung läuft parallel der Reichsbahnstrecke und außerdem einer Gleichstromlinie der Hirschberger Talbahn. Die Betriebsart ist Einphasenwechselstrom mit 16% Perioden und einer Spannung von 15 kV, die erhalten wird durch Herabtransformieren des Zentralenstromes von 80 kV. Die Ferngasleitung liegt etwa 1 m tief im Erdboden, der in der Hauptsache aus Sand mit Kies und etwas Lehm besteht und größtenteils grundwasserfrei ist. Die Leitung setzt sich überwiegend aus asphaltierten gußeisernen Muffenrohren, zum kleineren Teil aus flußeisernen Mannesmannrohren, die wie üblich mit geteilter Jute bandagiert sind, zusammen. Die Ferngasleitung läuft in einer Länge von etwa 18 km der Reichsbahnlinie parallel bei einem mittleren Abstand von etwa 200 m. Hier wurde bei Installationsarbeiten bei Trennung von Rohrabschnitten das Auftreten kräftiger Funken beobachtet. Auch erhielten die Arbeiter recht empfindliche elektrische Schläge. Man kann die induzierte Wechselspannung nach den oben erwähnten Formeln berechnen, wenn man die Erdstromdichte gemessen hat. So gibt die Rechnung eine Spannung von 33 bis 42 V, also ganz erhebliche Potentiale. Es wurden an kleineren Rohrleitungsschleifen elektromotorische Kräfte bis 20 V und mehr gemessen. Über die auftretenden Rohrstromstärken gibt auch Abb. 9 Auf-

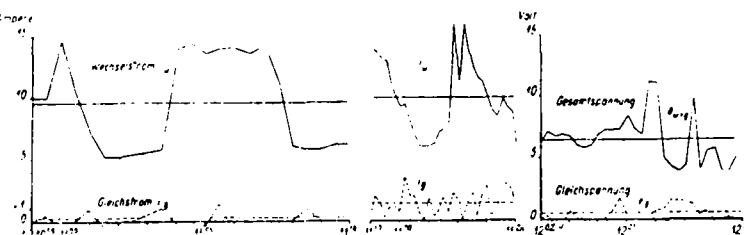


Abb. 9.

schluß. Der gemessene Gesamtstrom schwankt zwischen 0 und 16 A. Der Anteil des Gleichstromes hieran ist verschwindend gering, indem sich die Mittelwerte der Wechselstrom- und Gleichstromstärken wie 10:1 verhalten. Die rechte Schaulinie zeigt die Spannung  $e$  als Funktion der Betriebszeit an den inneren Enden der unterbrochenen Rohrleitung.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß in Rohrleitungen Wechselströme von erheblicher Stärke und Spannung auftreten können.

Mit Recht weist Besig ausdrücklich darauf hin, daß gegen elektrische Schläge empfindliche Personen, insbesondere wenn sie auf feuchtem Boden stehen, durch Berührung von unter Spannung gegen Erde stehenden Leitungen schon bei an und für sich niedrigen Spannungen gesundheitliche Schäden davontragen können. Zum wenigsten werden sie in der Ausführung ihrer Arbeit gestört. Die Möglichkeit von Gasexplosionen durch Funkenbildung ist ebenfalls nicht von der Hand zu weisen. Die Schäden, die daraus entstehen können, sind unberechenbar.

Komplikationen von größerem Ausmaß werden aber zu erwarten sein, wenn die Entwicklung der Ferngasversorgung wie bisher weiter forschreitet, d. h. etwa das gigantische Projekt der A.-G. für Kohleverwertung verwirklicht werden sollte. Ein weiterer Fortschritt der Elektrifizierung der Reichsbahn ist ja ebenfalls von größter Wahrscheinlichkeit. Es liegt in der Natur der Dinge, daß es sich oft nicht wird vermeiden lassen, daß hierbei gegen zwei Forderungen verstößen wird, die unbedingt innegehalten werden müssen, wenn die in den Rohren induzierte E. M. K. klein bleiben soll, der möglichst große Abstand zwischen den beiden Leitern und die Vermeidung eines zu langen Parallelaufes von Rohrleitung und Schiene, d. h. die Größe  $a$  in der Formel 3 wird möglichst groß und  $l$  möglichst klein zu halten sein.

Was für eine Zunahme der Verteilungsdichte der Rohrleitungen, besonders in vielen Industriegebieten man anzunehmen haben wird, dürfte vielleicht indirekt durch folgende Zahlen erhellt werden. Die Kosten der Rohrleitung, vorausgesetzt, daß nahtlos gezogene Stahlrohre geeigneten Durchmessers zur Verlegung gelangen, dürften sich schätzungsweise einschließlich der Nebenkosten auf etwa 325 Mill. RM. belaufen, wobei die Ausgaben für Reserveleitungen noch nicht einmal mit einkalkuliert sind. Bei den vermutlich nicht immer vermeidbaren beträchtlichen Längen der Parallelverläufe zwischen Eisenbahn und Rohrleitung wird man auch auf das Auftreten von recht erheblichen Spannungen in den Rohrnetzen schließen können. Es liegt die Vermutung nahe, daß es deswegen mitunter zu Schwierigkeiten zwischen Reichsbahn und Ruhrbergbau kommen kann.

Zum Schluß erhebt sich die Frage, was für Schutzmaßregeln gegen die obigen Gefahren zu ergreifen sind. Vor allen Dingen wird es selbstverständlich nötig sein, zeitweilig die Stromverhältnisse in der Gegend zwischen Schiene und Rohr zu überprüfen. Die eigentlichen Schutzmaßnahmen können bahntechnischer und rohrtechnischer Natur sein und sind ohne Zweifel mit beträchtlichen Kosten verknüpft. Die bahntechnischen Maßnahmen scheinen indessen mehr Aussicht auf Anwendung zu haben. Auf die besonderen Schutzmaßregeln wurde bereits oben unter Gleichstrombahnen näher eingegangen.

Ein weiterer Fortschritt in all diesen Fragen wird aber erst dann zu ermöglichen sein, wenn mehr Material in Praxis und Laboratorium gesammelt worden ist. Auch scheinen bestimmte Laboratoriumsversuche Ergebnisse von praktischem Interesse zu verheißen. Solche Untersuchungen sind seit längerer Zeit vom Vortr. gemeinsam mit Kröhnke auf breitestem Grundlage ausgeführt worden und sollen nach ihrem Abschluß an geeigneter Stelle ausführlich mitgeteilt werden. [A. 177.]

#### Literatur:

- Bauer u. Wetzel, Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 34, 11 [1916].  
 Besig, Journ. f. Gasbel. 56, 3, 4, 5, 6 [1913]. — Elektro-Journ. 11 [1926]. — Gas- u. Wasserfach 70, 49, 88, 104, 118, 147, 175 [1927].

- Bergius u. Krassa, Ztschr. Elektrochem. 15, 712 [1909].  
 Bull. d. S. E. V., 7/8 [1918], 10/11 [1920], 11 [1922]. — Denkschrift d. A.-G. f. Kohleverwertung, Essen 1926.  
 Gasfernversorgung v. den Kohlegewinnungsstätten aus. Denkschrift d. Dtsch. Ver. v. Gas- u. Wasserfachm. e. V., Berlin 1927.  
 Haber, Journ. f. Gasbel. 49, 637 [1906].  
 Haber u. Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. 49, 12 [1906].  
 Haber u. Liese, ebenda, 46, 829 [1906].  
 Herzog u. Feldmann, Die Berechnung elektrischer Leitungsnetze, Berlin 1927.  
 Kröhnke, Metallurgie 7, 674 [1910].  
 Kröhnke, Beck, Maas, Die Korrosion, 1. Bd., Hirzel, Leipzig 1928.  
 Michalke, Die vagabundierenden Ströme elektrischer Bahnen, Braunschweig 1904.  
 Vorschr. z. Schutz der Gas- u. Wasserrohre gegen Erdströme elektr. Bahnen. München 1910/11.

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über eine Methode zur Bestimmung des Wassers in Kalksalpeter.

Von R. LUCAS.

Analytisches Laboratorium des Oppauer Werkes der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 28. November 1928.)

Handelt es sich darum, den Wassergehalt eines Düngesalzes festzustellen, so kommen im allgemeinen zwei Verfahren in Frage: man trocknet das Salz entweder bei erhöhter Temperatur ( $105^\circ$ ) im elektrischen Trockenschrank, oder aber bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz und ermittelt den entstandenen Gewichtsverlust. Beide Verfahren kommen zur Ermittlung des Wassergehaltes von Kalksalpeter praktisch nicht in Betracht; einerseits schmilzt der wasserhaltige Kalksalpeter unter  $100^\circ$  und bildet dann eine sirupöse Masse, die das vorhandene Wasser nur sehr schwer abgibt, andererseits gibt der außerordentlich hygrokopische Kalksalpeter, über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt, sein Wasser derart langsam ab, daß mehrere Wochen vergehen, bis Gewichtskonstanz eintritt.

Wir sahen uns deshalb nach anderen Methoden um und fanden in dem von Markussen zur Ermittlung des Wassergehaltes von Ölen ausgearbeiteten und seit langem bewährten Verfahren (Destillation mit Xylol und Bestimmung des abgeschiedenen Wassers) eine geeignete Methode, um den Wassergehalt von Kalksalpeter relativ rasch — in etwa sechs Stunden — zu ermitteln.

Die Extraktion erfolgt automatisch, wenn man einen etwas modifizierten Soxhletapparat, etwa einen „Aufhäuser-Apparat“<sup>1)</sup> verwendet, an dessen graduiertem Skala die abgeschiedene Wassermenge direkt abgelesen werden kann. Dabei ist es praktisch, einen Apparat zu verwenden, an dem sich weder Kork noch Gummiverbindungen, sondern nur Glasschliffe befinden.

Die Arbeitsweise ist die folgende:

20 g Kalksalpeter werden möglichst rasch abgewogen, dann in das kurzhalsige Kölbchen von 250 ccm Inhalt des Apparates gegeben, sofort mit etwa 200 ccm frisch destilliertem Xylol übergossen und zur Destillation an den Aufsatz angeschlossen. Das aus dem erhitzen Kolben aufsteigende Dampfgemisch von Xylol und Wasser wird im Kühler kondensiert, fällt tropfbar flüssig herab und scheidet sich nun sofort in Xylol und Wasser, welch letzteres sich in dem als Meßglas ausgebildeten Teil des Apparates sammelt. Nach etwa sechs Stunden ist in der Regel das gesamte Wasser überdestilliert. Zur Kontrolle erhitzt man noch eine weitere Stunde, läßt abkühlen und liest ab. Das Verfahren ist so auf mindestens 0,5% genau, wie aus den nachstehenden Beleganalysen an reinen Salzen hervorgeht (siehe folgende Tabelle):

Das bei der Destillation mit technischem Kalksalpeter erhaltene Wasser wurde auf seine Reinheit hin untersucht. Es destillierte konstant bei  $100^\circ$  über und

	Gefundener Wassergehalt				Berechneter Wassergehalt in %	
	I	II	III	IV		
CaCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O:	50,0	49,8	49,2	50,2	49,8	49,4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O:	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	55,9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O: (2mal umkristallisiert u. über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1 getrocknet)	30,5	30,5	31,0	31,0	30,9	30,5

hinterließ im Destillationskölbchen Ammoniumnitrat, dessen Menge in mehreren Proben zu etwa 2% ermittelt wurde. Außerdem war freie Salpetersäure anwesend.

Durch Anwendung gewisser Korrekturen läßt sich eine noch größere Genauigkeit erzielen<sup>2)</sup>.

Da technischer Kalksalpeter sich aus Calciumnitrat, Ammoniumnitrat und Wasser zusammensetzt und nennenswerte Verunreinigungen nicht enthält, so kann man den nach der Xylolmethode gefundenen Wassergehalt kontrollieren, indem man außer dem Gesamtstickstoffgehalt noch den Ammoniakstickstoffgehalt der Probe ermittelt. Die Gehalte an Calciumnitrat, Ammoniumnitrat und Wasser müssen sich dann zu 100 ergänzen. Daß dies weitgehend der Fall ist, zeigen die nachstehend an verschiedenen Kalksalpeterproben ausgeführten Analysen:

	Probe I			Probe II			Probe III		
	Gesamt-N	NH <sub>3</sub> -N	H <sub>2</sub> O	Gesamt-N	NH <sub>3</sub> -N	H <sub>2</sub> O	Gesamt-N	NH <sub>3</sub> -N	H <sub>2</sub> O
I. Befund	15,65	0,77	14,0	15,72	0,84	13,0	15,81	0,96	13,3
II. Befund	15,65	0,81	14,0	15,68	0,91	13,5			
III. Befund	15,61	0,77	12,5	15,72	0,88	13,0			
IV. Befund	15,68	0,74	12,5	15,72	0,88	13,3			
Mittel . . .	15,65	0,77	13,25	15,71	0,88	13,3			

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung der Kalksalpeter:

Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . .	82,6 %	81,7 %	81,3 %
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . .	4,4 %	5,0 %	5,5 %
H <sub>2</sub> O . . .	13,2 %	13,3 %	13,3 %
Summe . . .	100,2 %	100,0 %	100,3 %

Die Methode hat den großen Vorteil, daß sie sich sehr gut zu Serienanalysen eignet. Sie hat sich in den drei Jahren, in denen sie täglich zur Anwendung kam, in tausenden Fällen bewährt. Sie eignet sich nicht nur für die Wasserbestimmung in Kalksalpeter, sondern auch für die Bestimmung des Wassers in ammoniakalhaltigen Kalkmischungen mit größerem Wassergehalt, bei denen ein Erhitzen der Probe und Bestimmen des Wassers durch Gewichtsdifferenz wegen des Ammoniakabspaltens nicht möglich ist. [A. 217.]

<sup>1)</sup> Schläpfer, Ztschr. angew. Chem. 27, 52 [1914].  
<sup>2)</sup> Normann, ebenda 38, 380 [1925].

<sup>1)</sup> Lieferant: E. Ditmar u. Vierth, Hamburg 15.