

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern

IV. Band

Zweites Heft (abgeschlossen am 15. Oktober 1925)

Mit 194 Textabbildungen, 1 Bildnis und 2 Tafeln

Unter Mitwirkung von

Professor Dr. K. Schmidt, Halle a. d. S.

Dr. Fritz Ahrberg, Dr. Otto von Auwers, Dr. Hermann Backhaus, Heinrich von Buol,
Dr. Dr.-Ing. e. h. August Ebeling, Professor Viktor Engelhardt, Dr. Fritz Evers, Dr. Robert
Fellinger, Dr. Dr.-Ing. e. h. Adolf Franke, Emil J. Fischer, Hellmut Fischer, Dr. Ludwig
Fischer, Wilhelm Gaarz, Professor Dr. Hans Gerdien, Dr. Heinz Größ, Dr. Johannes
Größ, Dr. Andreas Gyemant, Dr. Günther Hänsel, Friedrich Heintzenberg, Professor
Dr. Hans Holldack, Lisel Koch, Dr.-Ing. e. h. Carl Köttgen, Kurt Krauß, Dr. Georg
Masing, Dr. Wilhelm Mauksch, Katharina Miething, Dr. Werner Nagel, Werner Nitzsch,
Geheimrat Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. Walter Reichel, August Rotth, Professor
Dr. Dr.-Ing. e. h. Reinhold Rüdenberg, Dr. Karl August Schuch,
Dr. Ferdinand Trendelenburg, Dr. Hermann Walde

herausgegeben von der

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten
des Siemens-Konzerns



Springer-Verlag

Berlin Heidelberg GmbH

1925

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>

ISBN 978-3-662-22753-4

ISBN 978-3-662-24684-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-24684-9



Rob. M. Friese

Robert M. Frieze.

Nachruf von Professor Dr. Karl Schmidt, Halle.

Am 21. Juli dieses Jahres schied Robert Martin Frieze nach schwerem Leiden aus dem irdischen Leben. Mir, als dem langjährigen Freunde des Verstorbenen, ist es eine schöne Aufgabe, dem treuen Freunde und geschätzten Kollegen in diesen Mitteilungen einen Nachruf zu schreiben und manches darin festzuhalten, was aus dem Leben und Wirken des Verstorbenen dem Leser dieser Veröffentlichungen wertvoll sein wird.

Die Familie Frieze stammt, soweit wir sie zurückverfolgen können, aus Leipzig. Dort war der Großvater des Verstorbenen, Robert Frieze, Verlagsbuchhändler und Stadtrat. In seinem Hause herrschte ein reges geistiges Leben, das bedeutende Menschen dort hinzog. So wird uns berichtet, daß Felix Mendelssohn-Bartholdy mit dem musikalisch begabten Sohne Edmund — dem späteren Vater unseres Robert Martin Frieze — viel zusammen musizierte. Ursprünglich hatte der Großvater beabsichtigt, seinen Sohn Edmund in das Geschäft aufzunehmen. Der Sohn erreichte es aber bei dem Vater, daß er sich seiner musikalischen Begabung entsprechend ganz der Musik widmen durfte. Vorgebildet am Leipziger Konservatorium, trat er nach Absolvierung der Anstalt in das Gewandhausorchester ein und spielte bald unter den ersten Geigern. Ein bewegtes Wanderleben führte den jungen Musiker über Reval und Helsingfors nach Edinburgh. In diesen Städten finden wir ihn als geachteten Konzertmeister und später als geschätzten Dirigenten der Oper. Nach einem mehrjährigen Aufenthalt in Zürich siedelte Edmund Frieze nach Frankfurt a. M. über, um dann nach einigen Jahren in Offenbach als Musikdirektor einen eigenen Hausstand zu gründen. In der alten Offenbacher Familie Luft lernte er in der Tochter Annemarie seine spätere Gattin kennen. Dem Ehepaar wurden zwei Söhne und eine Tochter geschenkt; der älteste Sohn war Robert Martin. Schon früh fiel bei dem Knaben große geistige Regsamkeit auf, die sich besonders in der Beobachtung seiner Umgebung und dem Bestreben, Zusammenhänge in dem Ablauf der ihn umgebenden Erscheinungen zu entdecken, bemerklich machte. Oft sagte die Mutter: „Man kann den Robert nirgends mit hinnehmen, weil er überall die Finger drin hat.“ Denn er war immer zu losen Streichen aufgelegt. Dabei zeigte er eine große Geistesgegenwart, wenn die Sache schief gehen wollte. Als Knabe hatte er bei einer öffentlichen Vorführung gesehen, wie ein Luftfahrer sich mit einem Fallschirm vom Ballon zur Erde niedergleiten ließ. Das veranlaßte den Elfjährigen, den Versuch mit einem aufgespannten Regenschirm im Treppenhaus seiner elterlichen Wohnung zu wiederholen. Das erstmal ging die Sache gut. Die weiteren Versuche wurden durch die hinzueilende Mutter vielleicht zum Glück des Jungen vereitelt.

Seine Schulbildung erhielt Frieze auf dem Realgymnasium seiner Vaterstadt. Schon früh zeigte sich bei ihm eine große Vorliebe zur Mathematik und den Natur-

wissenschaften. Nachdem er das Realgymnasium mit dem Zeugnis der Reife verlassen hatte, ging er, seiner ausgesprochenen Neigung für die Technik folgend, zunächst als Lehrling in die Elektrotechnische und Maschinen-Fabrik von H. G. Moehring in Frankfurt a. M. In einem zweijährigen Lehrgang lernte er dort das für die Praxis des allgemeinen Maschinenbaues und der Herstellung von Dynamomaschinen Erforderliche. Gleichzeitig bildete er sich im technischen Zeichnen in den Sonntagskursen der Kunst- und Industrieschule Offenbach aus. Gegen Schluß seiner dortigen Tätigkeit verwendete ihn Moehring in dem Zeichen- und Konstruktionsbureau sowie im Laboratorium und gab ihm im Sommer 1886 auf seinen eigenen Wunsch Gelegenheit, sich als Heizer und Maschinist auszubilden. Die hierbei gewonnenen Kenntnisse erweiterte er später, indem er auf der Lokomotive Dienst tat und schließlich Züge zwischen Heidelberg und Frankfurt fuhr.

Die Art dieser langen und gründlichen Ausbildung ist bezeichnend für die ernste Auffassung, welche Friese seinem zukünftigen Berufe entgegenbrachte und kann der jüngeren Generation als nachahmenswertes Beispiel nicht warm genug empfohlen werden.

Nach dieser zweijährigen praktischen Durchbildung bezog Friese die Technische Hochschule in Darmstadt und ließ hier keine Gelegenheit unbenutzt, sich auch theoretisch gründlich und, wie es seinem inneren Drange entsprach, möglichst vielseitig ausbilden. Frühzeitig begann er in systematischer Arbeit alles, was mit seinen technischen und wissenschaftlichen Studien nur irgendwie in Beziehung stand, zu sammeln und kritisch zu sichten. Nach 2 Jahren bestand er 1889 das Diplomvor-examen und beendete seine Studien 1891 mit dem Diplomhauptexamen.

Zweimal hatte er in dieser Zeit die sich ihm bietende Gelegenheit benutzt, sich im praktischen Beruf weiter zu vervollkommen, indem er in den Osterferien 1888 bei Moehring die Konstruktion einer Schnelläufer-Dampfmaschine ausführte und in den Sommerferien des gleichen Jahres in der Offenbacher Maschinenfabrik und Eisengießerei als Hilfskonstrukteur für Werkzeug- und Hebemaschinen arbeitete.

Dem im 23. Lebensjahre von der Hochschule scheidenden Ingenieur bot sein Lehrer Geheimer Hofrat Prof. Dr. Kittler die Stelle eines Privatassistenten an. Hier fand Friese reichliche Gelegenheit, sich im Entwurf, in der Berechnung und im Bau von elektrischen Zentralen gründlich durchzubilden. Diese Tätigkeit gab ihm später für die Praxis ein gutes Rüstzeug mit auf den weiteren Lebensweg. Vom Juli bis Oktober 1891 finden wir Friese als wissenschaftlichen Mitarbeiter der Prüfungskommission der internationalen elektrischen Ausstellung in Frankfurt a. M. Hier war es ihm beschieden, an den Untersuchungen über die klassische Energieübertragung Lauffen-Frankfurt teilzunehmen, welche damals das Interesse der technischen Welt auf der ganzen Erde lebhaft in Anspruch nahm und für die Entwicklung der Fortleitung elektrischer Energie von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist. Im Anschluß an diese anregende Arbeitszeit entstand die Abhandlung: Elektrische Arbeitsübertragung auf große Entfernung mit besonderer Berücksichtigung des Drehstroms, erschienen im 31. Bericht des Vereins für Naturkunde, Offenbach a. M.

Im Laufe des Sommers 1891 war an dem Elektrotechnischen Institut der Hochschule Darmstadt eine Assistentenstelle freigeworden. Kittler veranlaßte seinen Schüler Friese, sich um diese Stelle zu bewerben. Dieser Aufforderung folgte Friese um so lieber, als er neben der experimentellen und theoretischen Tätigkeit im Institut die Fühlung mit der Praxis behalten konnte und gleichzeitig reichlich Gelegenheit

fand, sich seiner ausgesprochenen Begabung und Liebe für die akademische Lehr-tätigkeit hinzugeben. Seinen guten Lehrerfolgen hatte er es zu verdanken, daß die Technische Hochschule ihm im Mai 1892 die Berechtigung erteilte, über Elektrizitäts-zähler, Bogenlampen und elektrische Bahnen vorzutragen.

Am 1. Oktober 1893 trat Friese als Ingenieur bei der Elektrizitätsgesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg ein, um in dem Werke besonders die Berechnung und den Bau von Wechselstrommaschinen und -motoren zu entwickeln. Berechnungsmethoden von namhaften Autoren lagen zwar vor; in dem Darmstädter Elektrotechnischen Institut wurde davon infolge der Einstellung Kittlers aber nicht sehr viel berichtet und in der Praxis hatten diese Untersuchungen noch wenig Eingang gefunden. So fand Friese bei seinem Eintritt in das Nürnberger Werk in der Wechselstromabteilung noch alles in den ersten Anfängen. Da galt es für den schon mit 27 Jahren zum Oberingenieur und Chef der Wechselstromabteilung Ernannten, Neuland zu bearbeiten und selbständig Wege und Mittel zu finden, um Wechselstrommaschinen zu konstruieren, zu bauen und in den Betrieb überzuführen.

Die großen Erfolge, die Friese bei Schuckert hatte, und die von ihm herausgegebenen Publikationen lenkten die Aufmerksamkeit der Münchener Technischen Hochschule auf den jungen Elektrotechniker. Um ihn für den Lehrstuhl der Elektrotechnik zu gewinnen, ließ die Hochschule einen ehrenvollen Ruf an ihn ergehen, den er um so lieber annahm, als ihm dadurch Gelegenheit geboten wurde, seiner Neigung für den akademischen Unterricht und die Forschungstätigkeit zu folgen. So finden wir Friese 1899 bis 1902 als ordentlichen Professor an der Technischen Hochschule in München. Sein vorzügliches Lehrtalent hätte hier volle Befriedigung gefunden und die ihm in solcher Stelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen gegebene Arbeitsmöglichkeit hätte ihn dort wohl dauernd gefesselt, wenn ihm ein vollwertiges Institut zur Verfügung gestanden hätte; aber trotz aller Bemühungen und vieler Arbeit konnte sein organisatorisches Talent aus Mangel an Mitteln das Institut nicht so ausgestalten, wie es nach seiner Ansicht nötig war, um mit vollem Erfolg als akademischer Lehrer tätig zu sein. Hinzu kam, daß die Firma Schuckert schon 1901 sich mit allem Nachdruck bemühte, Frieses großes Wissen und Können sowie seine hervorragende Arbeitskraft für das Werk wiederzugewinnen. 1902 kehrte er als Direktor zur Schuckert-Gesellschaft nach Nürnberg zurück.

Als dann im Jahre 1903 die Fusion der Schuckert A.-G. mit dem Starkstromwerk der Siemens & Halske A.-G. Berlin stattfand, trat Friese als Vorstandsmitglied bei den neugegründeten S-S-W. ein und siedelte nach Berlin über. Hier wurde ihm die Leitung der Konstruktionsabteilung und der Versuchsfelder des Charlottenburger Werkes übertragen und damit sein schon in Nürnberg großes Arbeitsgebiet erheblich erweitert.

Was ich im folgenden von dem Freunde zu sagen habe, möchte ich mit der Schilderung unserer ersten Begegnung beginnen, da sie für Friese sehr bezeichnend ist. Mir waren 1895 von befreundeter Seite Mittel für eine Teslamaschine (5000periodischer Wechselstrom) zur Verfügung gestellt. Von den befragten Firmen erklärte sich nur Schuckert & Co. bereit, die Herstellung dieser schwierigen Spezialmaschine zu versuchen; wie ich später feststellen konnte, auf Frieses Veranlassung. Eines Tages fand sich in meiner Vorlesung über Theorie der Elektrizität und Magnetismus ein Herr ein, der mit scharfer Aufmerksamkeit meinem Vortrag folgte. Ich sprach

in dieser Stunde gerade über die Faradayschen Vorstellungen der magnetischen Kraftlinien und ihre Weiterbildung durch Maxwell und schloß daran eingehende Betrachtungen über die praktische Verwendung in der Elektrotechnik. Nach der Vorlesung ließ sich bei mir ein Herr Friese, Oberingenieur bei der Firma Schuckert & Co., melden, und zu meiner Überraschung sah ich den Hospitanten aus der Vorlesung vor mir. Er entschuldigte sein Eindringen in meine Vorlesung und erklärte, er sei zu mir gekommen, um mit mir wegen des Auftrages auf eine Teslamaschine zu verhandeln. Die Angelegenheit sei so ungewöhnlich, daß er doch zuvor den Auftraggeber hätte kennenlernen wollen, und daher sei er in meine Vorlesung gekommen. Von dem in der Vorlesung Gehörten sei er überrascht, denn er habe nicht gedacht, daß der Kraftlinienbegriff derartig in einer Universitätsvorlesung zur Sprache käme und sogar die Bedeutung für die Elektrotechnik so eingehend vorgetragen würde. Nachdem er in dem Auftraggeber einen Wissenschaftler mit solcher Einstellung kennengelernt, gehe er mit doppelter Freude an die interessante Aufgabe.

Von diesem Zeitpunkt hat sich zwischen uns ein immer enger werdendes Band geknüpft, und ich darf ihn als einen meiner besten aufrichtigsten und treuesten Freunde bezeichnen, der nicht nur mir, sondern auch meiner Familie unendlich viel gewesen ist. Namentlich wurde der persönliche Verkehr immer reger, nachdem Friese am 1. April 1903 als Vorstandsmitglied in die neugegründeten Siemens-Schuckert-Werke eintrat und Nürnberg mit Berlin vertauschte. Wie oft ist er da bei uns in Halle im engsten Familienkreise gewesen und als „Onkel Friese“ bei jung und alt stets mit Freude begrüßt. Da lernte man den Menschen Friese kennen und achten, man lernte ihn schätzen und lieb gewinnen. Friese war eine tieferntst angelegte Natur, von hoher geistiger Regsamkeit; er war bescheiden, einfach und schlicht und blieb es auch, als ihn sein Beruf zu großer Wohlhabenheit hatte kommen lassen. In stiller und vornehmer Weise hat er in dieser Zeit vielen unverschuldet und besonders durch Krankheit in Not gekommenen Menschen geholfen, und manchem hat er die Möglichkeit gegeben, seine im Beruf und durch Arbeit geschwächten Kräfte durch einen Erholungsaufenthalt wiederherzustellen. Nur durch Zufall erfuhren auch seine besten Freunde von diesem schönen Zuge seines warm empfindenden Herzens. Seinen Freunden gab er sich offen und erwartete das gleiche von ihnen. Abhold war er jedem Unnatürlichen und Konventionellen; kam das Gespräch auf Auswüchse und Torheiten der menschlichen Gesellschaft, so konnte er sarkastisch und oft scharf tadelnd werden. Unendlich hat er gelitten, besonders unter den fürchterlichen Erlebnissen der Nachkriegszeit; da hat er tiefer und nachhaltiger die bitteren Enttäuschungen und trüben Erfahrungen empfunden als mancher der Mitlebenden. Ich glaube nicht zuviel zu sagen, wenn ich behaupte, daß diese Zeit seine schwerste gewesen ist und ihn früher hat hinfällig werden lassen, als es sonst der Fall gewesen wäre.

Von Hause aus war er mit Glücksgütern nicht reich gesegnet, dennoch hat er es verstanden, auf der Hochschule neben ernster Arbeit auch an der akademischen Fröhlichkeit und Geselligkeit als fröhlicher Bursch teilzunehmen. Köstlich war es, ihn von den vielen Streichen und den lustigen Aufführungen in seinem studentischen Freundeskreise, an denen er sich lebhaft und selbst mitwirkend beteiligte, lebendig und humorvoll erzählen zu hören. Da sprudelte auch bei dem sonst so ernsten Studenten ein schäumender Übermut; auch später kam dieser noch oft bei dem gereiften Manne zum Durchbruch, da war er voll höchst amüsanten Einfälle. Kennzeichnend für ihn ist, daß er fast alles von Wilhelm Busch in treuem Gedächtnis bewahrte

und daß er verstand, die Aussprüche dieses großen Lebensphilosophen in glänzender Weise zur Beleuchtung mancher Situation zu verwenden.

Musikalisch war Frieze hochbegabt. Die Veranlagung hat er wohl von dem Vater geerbt, der ihn schon früh anhielt, neben den Schularbeiten auch die Musik zu pflegen. Sein Hauptinstrument war das Cello, das er unter Anleitung des damaligen ersten Cellisten des Frankfurter Opernorchesters spielen lernte. Es war ein Genuß, ihn auf seinem schönen Cello oder auf seinem prachtvollen Harmonium phantasieren zu hören. Auch zeichnerisch und plastisch formend leistete er Beachtenswertes.

Tief wurzelte in ihm die Liebe zur Natur. Seine schönsten und glücklichsten Zeiten hat er in seinem Urlaub am Starnberger See verlebt, wo ihm sein Freund Prof. von Lossow-München alljährlich in seinem reizenden Tuskulum eine gastfreie Stätte bereit hielt. Dort streifte er in den herrlichen Wäldern, badete in dem köstlichen See und huldigte eifrig dem Segelsport. Sein Wunsch, für den Lebensabend sich dort an dem schönen Ufer des bayrischen Sees ein kleines Haus zu bauen und seinen vielen Liebhabereien, vor allem der Musik und der Kunst, zu leben, ist ihm leider nicht vergönnt gewesen.

Mit Dankbarkeit und Freude gedenke ich der vielen Stunden gemeinsamer Arbeit, in denen er mir mit seinem reichen Wissen und seiner großen Erfahrung viel gegeben hat. Jedes Problem suchte er voll und ganz zu erfassen und ruhte nicht eher, bis alle Unklarheit und Unsicherheit in der Betrachtung geschwunden war. Helmholtz hat einmal gesagt: „Etwas von dem Schauen des Künstlers muß auch der Forscher haben.“ Hieran mußte ich oft denken, wenn ich mit Frieze über wissenschaftliche und technische Fragen sprach. Denn seine Betrachtungen und das Anfassen von neuen Problemen waren höchst originell und eigenartig.

Bei dem Ausbau und der technischen Einrichtung der Vorlesungen über allgemeine Elektrotechnik für die höheren Beamten der allgemeinen Verwaltung war mir sein Rat von unschätzbarem Wert. Regsten Anteil nahm Frieze an den vielen Arbeiten, welche hier 1906 bis 1914 auf den Stationen für drahtlose Telegraphie unter meiner Leitung ausgeführt wurden. Da kam seine alte Liebe zur Lehrtätigkeit wieder zum Vorschein. Bei seinen oft wiederholten Besuchen war es ihm eine besondere Freude, sich mit meinen Doktoranden über ihre Arbeiten ausführlich zu unterhalten, und manch guten Rat verdanken sie ihm. Bei der Einrichtung und dem Ausbau des Laboratoriums für angewandte Physik an der hiesigen Universität ist er mir eine große Hilfe gewesen, und ich möchte hier besonders dankend hervorheben, daß er dadurch unserer Universität unvergeßliche Dienste geleistet hat.

Von Frieses vielen Verdiensten in seinem Lebensberuf sei hier folgendes berichtet. Daß die besonders durch die Konstruktion der Flachringdynamo bekanntgewordenen Schuckert-Werke auch auf dem Wechselstromgebiete Hervorragendes leisteten, ist in erster Linie Frieses Verdienst. Seine große Begabung und gründliche Durchbildung befähigten ihn hier, viel Neues und Grundlegendes zu schaffen. 1894 trat er mit einer wichtigen Neuerung an die Öffentlichkeit, indem er das von ihm gefundene Prinzip des „Hörner-Funkenlöschers“ publizierte. Literarisch war er schon 1892 und 1893 mit zwei Abhandlungen über das Wattmeter herausgekommen. Auch hatte er einen Teil der zweiten Auflage des Kittlerschen Handbuches der Elektrotechnik zu bearbeiten übernommen.

Die Beschäftigung mit den Wechselstrommaschinen führte ihn auf eine Studie über die Vorgänge im Gleichstromanker bei Entnahme von ein- und mehrphasigem Wechselstrom. Ihre Gründlichkeit macht sie wertvoll für den in der Praxis wichtig gewordenen Einankerumformer und die für den Betrieb von Laboratorien viel verwendeten Umformer für ein-, zwei- und dreiphasigen Strom. 1895 gab Fries die Konstruktion eines sehr empfindlichen Hitzdrahtspiegelinstrumentes bekannt, bei dem die Verwendung der Ayrton-Feder in sehr geschickter Weise benutzt wird. Das Instrument ist für Wissenschaft und Technik von großem praktischen Wert. Beachtenswert ist, daß der Apparat bei hoher Empfindlichkeit Ausschläge liefert, die der einfachen Gleichung $i = C_0 \sqrt{n}$ entsprechen. Dabei ist n die Zahl der Skalenteile, welche der Strom i hervorruft und C_0 eine Instrumentenkonstante, die bei der Zunahme des Stromes um den vierfachen Anfangswert nur um 0,4% schwankt.

Im August des gleichen Jahres übergab er die Drehstromanlage Stalleg-Donau-eschingen dem Betrieb. Hier wurden zum ersten Male 200 PS betriebsmäßig mit 10000 Volt auf 26 km übertragen. 1900 führte er die erste europäische Energieübertragung mit 20000 Volt Drehstrom auf 80 km in Frankreich aus, und im folgenden Jahre übergab er die ersten Drehstromgeneratoren für 20000 Volt Betriebsspannung und je 2000 PS einer Bahnzentrale in Oberitalien.

Der im Laufe der Zeit erfolgende Übergang zu höheren Spannungen in der Wechselstrompraxis mußte Fries naturgemäß auf das Problem der Isolation führen. Hier hat er besonders für die Ausbildung der Porzellanisolatoren sowohl in der Bestimmung der physikalisch-technischen Konstanten wie auch in der Durchbildung neuer Gebrauchsformen sehr Wertvolles geleistet. So verdankt die bekannte und viel verwendete Deltaglocke ihre Entstehung den Arbeiten Frieses (1897). Mit den Hermsdorfer Meßeinrichtungen konnte er zeigen, daß die von ihm durchgebildete Form der alten Glocke wesentlich überlegen ist. Der Wattverbrauch beträgt die Hälfte, $\cos \varphi$ ist konstant = 0,117 gegenüber bisher 0,17 bis 0,21 für höhere Spannungen; der Wirkungsgrad beträgt 88% gegenüber 83 bis 79% bei der alten Glocke. Die durch Hysteresis und Oberflächenwirkung bedingten Widerstände sind konstant und etwa 70 bis 100% größer als bei der alten Type.

In einer trefflichen Monographie hat Fries unter Hinzuziehung verschiedener Mitarbeiter die wichtigsten Fragen der Porzellantechnik dargestellt.

An den Arbeiten der weltbekannten und um die elektrischen Isolatoren hochverdienten Hermsdorfer Porzellanfabrik hat er lange Jahre hindurch intensiv mitgewirkt. Seiner Anregung ist es wohl in erster Linie zu verdanken, daß dort ein großzügig angelegtes Versuchs- und Prüfungslaboratorium ausgebaut ist, wo die Isolatoren auf mechanische und elektrische Beanspruchung untersucht werden. Die hierbei verwendeten Methoden gehen teilweise auf Frieses grundlegende Arbeiten über die Deltaglocke zurück.

Eine sehr schöne Untersuchung publizierte er 1921 in dem ersten Band der Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern über die Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen. Bei den Arbeiten auf diesem schwierigen Gebiet kam ihm seine allgemeine Durchbildung sehr zustatten, denn hier sind subtile physikalische Überlegungen und Methoden sowie chemische Kenntnisse nötig, um die für Technik wie Wissenschaft gleich interessanten und wichtigen Fragen mit Erfolg zu bearbeiten. Fries weist nach, daß auf die Durchschlagsfestigkeit schon Wassermengen von schädlichstem Einflusse sind, „wie sie sonst bei exakten wissenschaft-

hichen Untersuchungen kaum irgendwie eine Rolle spielen“. Mit Hilfe einer sehr fein durchdachten Versuchsanordnung zeigt er, daß sich die Durchschlagsfestigkeit auf den unerwartet hohen Wert von 230 kV/cm steigern läßt, wenn das Öl so weit gereinigt wird, als es unsere bisherigen Methoden zulassen. Schon 1^o/₁₀₀ Wassergehalt genügt, um die Durchschlagsfestigkeit auf 22 kV/cm herabzudrücken. Wichtig und besonders interessant ist hierbei der Hinweis, daß dies praktisch die untere Grenze für die Durchschlagsfestigkeit darstellt, also die Vermehrung des Wassergehaltes keine Veränderung mehr ergibt. Auch über die Art, wie das Wasser sich in dem Öl verteilt und wie sich das Öl zu dem Feuchtigkeitsgehalt seiner Umgebung einstellt, hat Friese interessante Beobachtungen mitgeteilt. Im nächsten Jahre erschien in Dingers Journal ein Aufsatz über „Das Hartfeuerporzellan und die Hochspannungs-isolatoren“

Sein Interesse für die Bühnentechnik führte ihn auf die Frage der Bühnenbeleuchtung. Schon als Knabe betätigte er sich auf diesem Gebiet, indem er für das Puppentheater seines Jugendfreundes Einrichtungen für die Wiedergabe von Blitz und Donner schuf und besonders für das Heulen des Sturmes eine eigene Maschine mit viel bewunderter Wirkung baute. Als junger Ingenieur kam er auf Veranlassung der Bayreuther Bühnenverwaltung verschiedentlich in das von Richard Wagner dem Deutschen Volke errichtete Bühnenfestspielhaus, um die Beleuchtungsanlagen den Ideen des verstorbenen Meisters entsprechend einzurichten. Hier fesselte ihn aber nicht nur die mit der Bühnenbeleuchtung verbundene Aufgabe, sondern sein hohes musikalisches Talent und Können erfuhren unendlich viel neue Anregung und Vertiefung.

Voll Humor erzählte er gern, wie er bei den ersten Proben zum Rheingold die Rheintöchter von der Sicherheit und Festigkeit der dünnen Stahlritzen, welche die Gurte trugen, dadurch überzeugt habe, daß er sich selbst in die Gurte legte und als „Rheintochter“ durch die Fluten und Wogen des Rheins bewegen ließ. Daß ihm bei solcher Gelegenheit manch scherzhaftes Witzwort entschlüpfte, kann sich jeder, der ihn nach dieser Richtung hin kannte, gut denken.

Der Frage der Bühnenbeleuchtung hat Friese später in Siemensstadt sein Interesse erneut zugewandt und viel neue Anregungen gegeben. Die von ihm auf Grund vielfacher Versuche erzielten Neuerungen sind auf vielen Bühnen zur Ausführung gekommen, und dadurch ist eine wesentliche Vervollkommenung der früher wenig befriedigenden Szenenbeleuchtung herbeigeführt.

Während des Krieges hat Friese seine Kräfte in einer Weise, welche oft die Leistungen seiner zarten Konstitution überschritten, in den Dienst der großen Sache gestellt. Rastlos arbeitete er an den ständig neu auftretenden Fragen für Heer und Marine, und manch schöner Erfolg ist seiner nimmer ermüdenden Tätigkeit beschieden gewesen. Besonders verdient machte sich Friese um die Einrichtung und den Betrieb des von der Siemens & Halske A.-G. und den Siemens-Schuckert-Werken gestifteten Lazarettes in Siemensstadt. Dort war das Neueste und Beste auf dem Gebiete der Elektromedizin zu finden, was in hervorragender Weise in dem Wernerwerk hergestellt war. Vielen Hunderten Verwundeten hat die von Friese in die Strahlentherapie eingeführte Aureollampe durch ihre der Höhensonne entsprechende Wirkung Heilung und zum mindesten Besserung und Erleichterung gebracht. Auch an der Ausgestaltung des von der Familie Siemens gestifteten Lazarettzuges hat er sich rege beteiligt.

Die Frage um das Wohl des durch die englisch-amerikanische Absperrung in schwere Ernährungssorgen gekommenen deutschen Volkes beschäftigte Friese in den letzten Jahren des Krieges sehr lebhaft. Seine vielfachen und eingehenden Studien in den Beamtenkasinos und den Arbeiterkantinen des Siemens-Schuckert-Konzerns über die dort hergestellten Mahlzeiten veranlaßten ihn zu Überlegungen und Vorschlägen, wie am zweckmäßigsten und wirtschaftlichsten eine vollwertige Ernährung zu ermöglichen sei. Seine Gedanken über diese ungemein wichtige Frage hat er 1917 im Charlottenburger Werk einem größeren Kreise vorgetragen.

Um dem vielseitig begabten und verdienten Mann und seinen in langjähriger Tätigkeit gewonnenen Erfahrungen und Kenntnissen einen umfassenderen Wirkungskreis zu geben, veranlaßte ihn die Geschäftsleitung 1921, die Stelle eines wissenschaftlich technischen Beirats in der vom Geheimrat Prof. Dr. Harries 1919 begründeten Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeit zu übernehmen.

So finden wir Friese bis zu dem Tage, an dem ihm die furchtbare Encephalitis lethargica die körperlichen und geistigen Kräfte raubte, immer rührig und tätig am Werk. Für ihn gab es nur wenig Pausen in seiner Tätigkeit.

Zu früh ist er von uns gegangen. Eine lange schwere qualvolle Zeit des Siechtums ist ihm nicht erspart geblieben. Für die nächste Umgebung und für alle, die ihn in dieser Krankheit sahen, eine Zeit trüber schmerzvoller Erinnerungen. Das traurige Erinnerungsbild wird sich wieder verwischen, und allen, die ihm näher standen und ihn schätzten, wird allmählich das Bild eines von der Natur reich und ungewöhnlich mit Geistesgaben ausgestatteten Mannes wiederkehren und lebendig bleiben. Seine Freunde werden seiner stets mit Liebe und Verehrung gedenken.

Veröffentlichungen von Robert M. Friese.

Elektrische Arbeitsübertragung auf große Entfernungen mit besonderer Berücksichtigung des Drehstroms.

1891. 31. Bericht des Vereins für Naturkunde. Offenbach a. M.

Corrections of Wattmeter Readings. The Electrical World (New York) 1892, S. 347.

Ein Wattmeter mit Spiegelablesung. ETZ 1893, S. 209ff.

Die Vorgänge im Gleichstromanker bei Entnahme von Wechsel- und Mehrphasenströmen. ETZ 1894, S. 89ff.

Bau und Betrieb moderner elektrischer Zentralen. (Vortrag.) ETZ 1895, S. 41. — Referat.

Zum Gesetz der Hysteresis. ETZ 1895, S. 669.

Hitzdraht-Spiegelinstrument. ETZ 1895, S. 726.

Eine Methode zur Messung der Phasenverschiebung in Drehstrommotoren. (Brief an die Schriftleitung.) ETZ 1899, S. 171.

Anforderungen der Elektrotechnik an die Kraftmaschinen. Z. V. d. I. 1899, S. 1181ff. Vorgetragen in der 40. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure zu Nürnberg, 14. Juni 1899.

Die Starkstromtechnik auf der Weltausstellung in Paris 1900. Z. V. d. I. 1900, 1901, 1902.

Die elektrischen Größen von Porzellanisolatoren bei hoher Spannung. ETZ 1903, S. 1028ff.

Das Porzellan als Isolier- und Konstruktionsmaterial in der Elektrotechnik. 1904, im Selbstverlag der Porzellanfabrik Hermsdorf S.-A.

Einiges über Licht und Farbe auf der Bühne. Bühnentechnische Rundschau Februar 1916.

Die Nahrungsmittel, ihr Nährwert, ihre Verwendung, ihre Konservierung. 1917. Als Manuskript gedruckt bei den Siemens-Schuckert-Werken G. m. b. H.

Über Durchschlagsfestigkeit von Isolierrölen. Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern Bd. 1, H. 2, S. 41. 1921.

Das Hartfeuerporzellan und die Hochspannungsisolatoren. Dingers Polytechn. Journ. vom 4. Juni 1922, H. 11.

Die Charakteristik des Bahnmotors¹⁾.

Von **Kurt Krauß.**

Mit 46 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Dynamowerk der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt.

Eingegangen am 2. September 1925.

Unter der Charakteristik einer für Zugförderungsdienst bestimmten Triebmaschine ist im folgenden die Funktion $Z = f(V)$, das Abhängigkeitsverhältnis zwischen Zugkraft Z und Geschwindigkeit V verstanden. Die Art dieses Abhängigkeitsverhältnisses bestimmt eine ganze Gruppe von wichtigen Eigenschaften, charakterisiert daher tatsächlich die betreffende Maschine.

Es ist klar, daß nicht jeder beliebige Verlauf der Funktion $Z = f(V)$ brauchbar ist; die Anforderungen des Betriebes verlangen vielmehr für jede Gattung von Triebfahrzeugen bestimmte Charakteristiken.

Im Dampflokomotivbau wird, wie noch kurz zu erläutern sein wird, dieser Tatsache bewußt Rechnung getragen; der Elektrolokomotivbau ist bisher im allgemeinen daran vorbeigegangen. Man begnügte sich mit der Feststellung, daß die Charakteristik des Reihenschlußmotors besser entspricht als jene des Nebenschlußmotors, machte aber keinen Gebrauch von der Möglichkeit, RS-Maschinen mit sehr verschiedenen Charakteristiken zu bauen und übersah die Frage, ob jede Aufgabe, die an elektrische Bahnmotoren herantritt, mit einer Maschine mit RS-Charakteristik gut gelöst werden kann.

Die Gründe dafür mögen folgende sein:

1. Infolge der gegenseitigen Abschließung der einzelnen Gebiete der Technik gelangt der Elektromotivbau nur schwer und über Irrwege zur Erkenntnis der vielen Teilaufgaben, die gelöst werden müssen, um vollwertige Triebfahrzeuge zu erhalten.

2. Der Spielraum, innerhalb dessen die Charakteristik einer Dampflokomotive gewählt werden kann, ist nicht groß und die konstruktiven Maßnahmen, durch die das Zustandekommen der erwünschten Charakteristik herbeigeführt wird, sind so unauffällig, daß sie dem Fernerstehenden verborgen bleiben.

Von diesem Vorbilde erhielt also der Elektrolokomotivbau keine Anregung, der Charakteristik besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden.

3. Das andere Vorbild, von dem die Entwicklung der elektrischen Lokomotive ausging, ist der Straßenbahnwagen. Gerade für den Straßenbahnbetrieb entspricht aber eine RS-Charakteristik am besten.

Auch dieses Vorbild konnte daher nur darauf hinweisen, die RS-Charakteristik ohne Vorbehalt für die Vollbahnlokomotive zu übernehmen.

¹⁾ Dissertation zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs an der Technischen Hochschule, Berlin, genehmigt am 13. Juli 1925. Referent: Geh. Reg.-Rat Dr.-Ing. W. Reichel, Korreferent: Prof. Dr.-Ing. M. Kloss.

4. Die klassischen Elektrisierungen von Vollbahnen — Giovi, Simplon, Lötschberg — erstreckten sich auf reine Gebirgsbahnen mit konstantem Fahrwiderstand. Die Veränderlichkeit der Zugkraft mit der Geschwindigkeit spielte also keine Rolle, daher konnte selbst der Induktionsmotor befriedigen und die Frage nach der Charakteristik wird überhaupt nicht aufgeworfen. Alle anderen Elektrisierungen betrafen mit einer einzigen Ausnahme nur kurze Strecken. Auf solchen treten die Gegensätze des Vollbahnbetriebes gegen den Straßenbahnbetrieb noch nicht voll zutage, daher auch nicht die Minderwertigkeit der RS-Charakteristik für bestimmte Aufgaben des Zuförderungsdienstes. Gerade bei der einzigen Ausnahme, der Chicago—Milwaukee and St. Paul-Rr., die eine über 1400 km lange Strecke mit stark wechselnden Steigungen besitzt, wurde die Frage durch Verwendung eines Charakteristikersatzes umgangen.

Auch aus den Erfahrungen des Betriebes auf elektrisierten Strecken ergab sich somit keine Anregung, die Frage aufzuwerfen, ob die RS-Charakteristik in allen Fällen voll entspricht.

Trotzdem besteht die Frage. Sie wird dringend werden, sobald der Elektrolokomotivbau seine Aufgabe im vollen Umfange wird lösen müssen: Lokomotiven zu schaffen, die nicht nur eine Strecke von der Größenordnung 100 km bewältigen, sondern ein ganzes, großes, vielartiges Netz beherrschen können; die von Königberg bis Köln, von Hamburg bis München, von Wien bis Landeck vor dem Zug bleiben sollen. Angesichts dieser Aufgaben werden die noch immer beibehaltenen Überbleibsel der Straßenbahntechnik, und damit auch das vorbehaltlose Festhalten an der RS-Charakteristik, aufgegeben werden müssen.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht:

1. festzustellen, welche Charakteristik von den Triebmotoren verschiedener Fahrzeuge, und zwar für

Straßenbahnen,
 Stadtschnellbahnen,
 Vorort- und Überlandbahnen,
 Vollbahnen,
 Industriebahnen

gefordert werden muß;

2. die Hilfsmittel zu finden, die es ermöglichen, die geforderte Charakteristik auch wirklich zu erreichen.

A. Kennzeichnung und Auswahl der Charakteristiken.

I. Allgemeines.

1. Kennzeichnung der Charakteristiken. Unter dem Einfluß von Änderungen des Fahrwiderstandes, somit der verlangten Zugkraft, ändert die Antriebsmaschine eines Bahnfahrzeuges im allgemeinen ihre Geschwindigkeit.

Man kann das diesbezügliche Verhalten der Maschine in einer Beziehung zwischen der Fahrgeschwindigkeit V in km/Stde. und der Zugkraft Z in kg

$$V = F(Z) \quad (1)$$

darstellen. Darin bleibt zunächst noch offen, ob Z am Haken, am Radumfang oder an der Motorwelle bzw. am Kolben gemessen oder indiziert ist.

Aus Zugkraft und Geschwindigkeit folgt die Leistung W in kW:

$$W = \frac{Z \cdot V}{367}. \quad (2)$$

Daher läßt sich aus der Funktion (1) eine weitere Funktion ableiten:

$$W = F(Z). \quad (3)$$

In diesen Funktionen ist bereits die Charakteristik der Maschine enthalten; man stellt sie aber zweckmäßig in anderer Form dar.

Weil nämlich einerseits der Fahrwiderstand von der Fahrgeschwindigkeit abhängt und als Funktion dieser empirisch gewonnen oder vorausberechnet wird; andererseits die Kesselleistung einer Dampflokomotive von der Fahrgeschwindigkeit, die Stromaufnahme eines Elektromotors und daher auch seine Leistungsaufnahme bei konstanter Klemmenspannung A von seiner Drehzahl abhängt, ist es günstiger, die Funktion (1) umzukehren und in der Form

$$Z = f(V) \quad (4)$$

darzustellen. Aus (4) und (2) folgt dann

$$W = f(V), \quad (5)$$

die nur eine andere Form für den Ausdruck desselben Verhaltens der Maschine ist, das in der Form (1) und (4) zutage tritt.

In jeder dieser Formen ist die Charakteristik der Maschine vollständig ausgedrückt. (4) ist im folgenden als Z -Form, (5) als W -Form der Charakteristik bezeichnet.

Es ist noch festzustellen, auf welche Stelle des Energielaufes vom Fahrdracht bzw. Kessel bis zum Zughaken sich Z und W beziehen. Um dabei einen einfachen Übergang zum Strom J zu erreichen, empfiehlt es sich, sie auf die Luftspaltleistung zu beziehen. Die Reibungsverluste des gesamten Getriebes werden dann folgerichtig den Fahrwiderständen zugezählt und bei diesen berücksichtigt, ebenso die ganz oder doch zum überwiegenden Teile durch Rotation entstandenen Eisenverluste. Die Kupferverluste und etwaigen induktiven Spannungsabfälle sind dann in den weiteren Berechnungen durch Einsetzen eines Korrektionsgliedes, das an der Spannung angebracht wird, zu berücksichtigen.

Entsprechend diesen Festsetzungen sollen sich, wo von Dampflokomotiven die Rede ist, Z und W auf indizierte Werte beziehen.

Für die Beurteilung und den Vergleich verschiedener Charakteristiken eignet sich am besten deren W -Form; besonders wenn es sich um elektrische Maschinen handelt, bei denen aus W andere wichtige Größen (Strom, Verluste) unmittelbar hervorgehen.

Um im folgenden jede Charakteristik kurz kennzeichnen zu können, werden zwei Werte definiert: das Geschwindigkeitsverhältnis c_B und das Leistungsverhältnis w_B .

Die Charakteristik ist eine unbegrenzte Kurve. Von dieser wird im praktischen Betriebe ein durch die Punkte A (Anfangspunkt) und B (Beharrungspunkt) (Abb. 1) begrenztes Stück verwertet. A ist bestimmt durch die Reibungszugkraft Z_A , d. i. die größte Zugkraft, die durch die Reibung der Räder auf die Schienen übertragen werden kann. Z_A ist zwar mit der Witterung usw. veränderlich und kann durch

Sanden gesteigert werden. Es ist jedoch mit dem Wert zu rechnen, der sich bei trockenen Schienen ohne Sanden ergibt, also mit 160 kg/t bei Dampf- und 185 kg/t bei elektrischen Lokomotiven¹⁾. Das Sanden ist nur als „ultima ratio“ bei verölten, nassen oder vereisten Schienen, nicht als Hilfsmittel des normalen Betriebes zu werten. B ist bestimmt durch die für das Fahrzeug vorgesehene Höchstgeschwindigkeit in der Ebene.

Durch die Wertpaare (Z_A, V_A) und (Z_B, V_B) sind die entsprechenden Leistungen W_A und W_B bestimmt. V_A und V_B werden in das „Geschwindigkeitsverhältnis“

$$c_B = \frac{V_B}{V_A}, \quad (6)$$

W_A und W_B in das Leistungsverhältnis

$$w_B = \frac{W_B}{W_A} \quad (7)$$

zusammengefaßt. Durch das Wertepaar (c_B, w_B) ist jede Charakteristik ausreichend gekennzeichnet (vgl. hierzu Abb. 1).

Wählt man statt B einen Punkt X , der die ganze Charakteristik durchläuft, und bildet man für diesen die Verhältnisse $c = \frac{V_X}{V_A}$, $w = \frac{W_X}{W_A}$, so sind c und w variabel; die Kurve $w = f(c)$ stimmt dann qualitativ mit der W -Form der Charakteristik überein, ist jedoch auf einen Maßstab gebracht, der sich zum Vergleichen aller Charakteristiken eignet.

2. Reihen- und Nebenschlußcharakteristik. In Abb. 1 sind die Charakteristiken der RS- und NS-Motoren in der Z - und W -Form gegen-

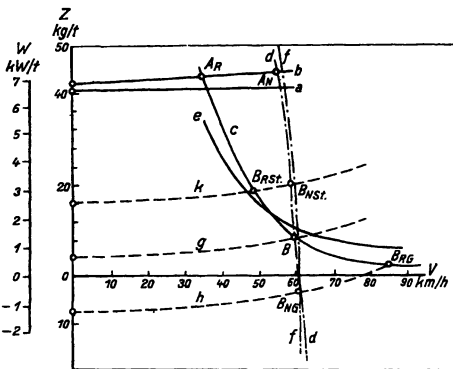


Abb. 1.

- a Reibungszugkraft am Radumfang.
- b Zugeführte (indizierte) Reibungskraft.
- c Z -Charakteristik des RS-Motors.
- d Z -Charakteristik des NS-Motors.
- e W -Charakteristik des RS-Motors.
- f W -Charakteristik des NS-Motors.
- g Fahrwiderstand in der Ebene.
- h Fahrwiderstand am Gefälle von 12‰.
- k Fahrwiderstand in der Steigung von 12‰.
- A_R Anfangspunkt der RS-Charakteristik.
- A_N Anfangspunkt der NS-Charakteristik.
- B Beharrungspunkt in der Ebene.
- B_{RS} , B_{NS} Beharrungspunkt in der Steigung.
- B_{RG} , B_{NG} Beharrungspunkt im Gefälle.

übergestellt. Man pflegt das darin zum Ausdruck kommende RS- und NS-Verhalten als Gegensätze zu betrachten; nicht mit vollem Recht.

In einem Punkte besteht allerdings ein Gegensatz. Solange das mit Nebenschluß- bzw. Reihenschlußmotoren betriebene Fahrzeug in der Ebene fährt, also einen bestimmten Fahrwiderstand überwinden muß, sind beide an eine bestimmte Geschwindigkeit gebunden. Kommt nun ein Gefälle, das die Motorwirkung unterstützt, so erhöht der Reihenschlußmotor seine Drehzahl stark; der Nebenschlußmotor erhöht die Geschwindigkeit nur wenig, sein Drehmoment wird 0 und < 0 , und er arbeitet als Generator in das Netz zurück, dabei das Fahrzeug bremsend. Darin liegt eine Stärke und eine Schwäche dieses Motors: Stärke, weil er ohne Sondereinrichtungen Nutzbremmung ermöglicht und Sicherheit gegen das Durchgehen bietet; Schwäche, weil er an eine bestimmte Höchstzahl gebunden ist und ein

¹⁾ Der geringere Wert bei Dampflokomotiven wegen des ungleichförmigen Drehmomentes.

Einbringen von Verspätungen, das beim Reihenschlußmotor durch Ausnutzen der Zugkraft des Motors im Gefälle immerhin möglich ist, nicht gestattet.

Fährt aber das Fahrzeug in eine Steigung oder trifft es sonst auf erhöhten Widerstand, so zeigen die beiden Motoren zwar quantitativ verschiedenes, aber qualitativ vollkommen gleiches Verhalten: alle Betriebsgrößen ändern sich im gleichen Sinne. Die Drehzahl nimmt ab, allerdings beim RS- stärker als beim NS-Motor; Leistung, Stromaufnahme und Verluste nehmen bei beiden Motoren zu. Ein gegensätzliches Verhalten ist hier also nicht festzustellen, wenn auch beim RS-Motor die letztgenannten Größen mit Zunahme des Drehmoments weniger rasch anwachsen als beim NS-Motor.

Mit Hilfe der Werte c_B und w_B lassen sich die RS- und NS-Charakteristik folgend kennzeichnen:

RS-Motor: c_B = beliebig, praktisch nicht viel größer als 2,

$$w_B \leq \frac{1}{c_B}, \text{ aber immer } w > 0.$$

NS-Motor: c_B wenig größer als 1, höchstens etwa 1,1.

w_B kleiner als beim RS-Motor, w kann auch < 0 werden.

3. Die Charakteristik der Dampflokomotive.

Versuche an verschiedenen Lokomotiven zeigen übereinstimmend, daß von einer höchsten Drehzahl von etwa $n = 300$ Umdr./Min. mit abnehmender Geschwindigkeit Drehmoment und Leistung zunehmen, bis etwa $n = 250$ Umdr./Min. Bei weiterer Belastung nimmt wohl das Drehmoment mit abnehmender Geschwindigkeit noch weiter zu, die Leistung sinkt aber. Abb. 2

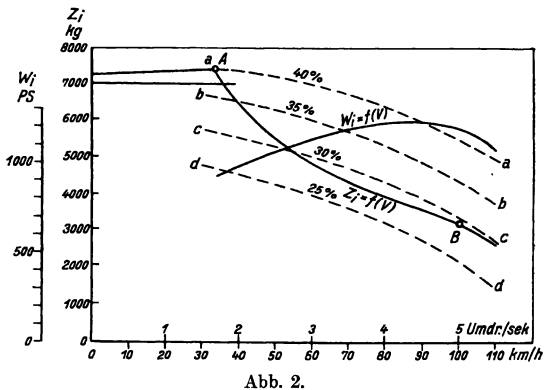


Abb. 2.

zeigt als Beispiel die Charakteristiken der Lokomotive Reihe 910 der österreichischen Staatsbahn [nach Sanzins¹⁾ Versuchen] einer 1 C 1-Heißdampf-Zwillings-Schnellzuglokomotive. Während also, von A der Charakteristik ausgehend, die Elektromotoren durchweg an Leistung nachlassen, wenn von ihnen ein kleineres Drehmoment verlangt wird, so daß sie schneller laufen können, nimmt bei Dampflokomotiven unter denselben Umständen die Leistung zu. Die Folge ist, daß unter den drei bisher verglichenen Antriebsmaschinen die Dampflokomotive bei größeren Geschwindigkeiten am besten durchzieht, andererseits den stärksten Geschwindigkeitsabfall bei Belastung aufweist. Es ist

c_B beliebig, praktisch etwa 3 bis 4,

w_B größer als 1.

4. Vergleich zwischen Dampflokomotive und Elektromotor. Die Ursache für das Verhalten der Dampflokomotive liegt darin, daß sie die Zentralstation für die Energieumformung selbst mitführt und ihre Leistung durch die

¹⁾ Sanzin, Versuchsergebnisse mit Dampflokomotiven, Forschungsarbeiten des VDI. Heft 251.

Leistungsfähigkeit dieser Zentralstation, nämlich des Kessels, begrenzt ist. Die im Kessel erreichbare Dampferzeugung je Zeiteinheit nimmt innerhalb eines gewissen Bereiches mit steigender Drehzahl der Lokomotiv-Dampfmaschine zu, weil durch den kräftigeren Auspuff die Zugwirkung verstärkt, mithin mehr Brennstoff verbrannt und mehr Energie umgesetzt wird. Über einer gewissen, durch das Verhältnis von Kessel- und Zylindergröße bedingten Grenze¹⁾ wird jedoch die Lokomotive unwirtschaftlich; auch die Steigerung der Zugwirkung und Feueranfackung erreicht schließlich ihre Grenze, und die zu groß werdenden Verluste bewirken, daß die Leistung sinkt. Zu bemerken ist hier noch, daß die Charakteristik der Dampflokomotive sich immer auf die Höchstleistung bezieht, die der Maschine dauernd auferlegt werden kann.

Bei der Führung einer Dampflokomotive müssen stets zwei Charakteristiken in Einklang gebracht werden. Einer gewissen Füllung der Zylinder entspricht ein bestimmter indizierter Druck, der bei verlustloser Maschine konstant wäre, tatsächlich aber von der Fahrgeschwindigkeit abhängt, da bei großer Drehzahl der Maschine auch die Dampfgeschwindigkeit groß wird, so daß die Drosselverluste stark wachsen. Der indizierte Druck und daher auch die indizierte Zylinderzugkraft nimmt somit bei unveränderter Füllung nach den Kurven *aa*, *bb* . . . (Abb. 2) ab. Diese Kurven stellen die Charakteristiken der Lokomotiv-Dampfmaschine bei den verschiedenen Füllungen dar, *AB* jene des Kessels. Der rechts von *AB* liegende Teil der Charakteristiken *aa*, *bb* . . . ist meist nicht verwertbar, weil der Kessel dafür dauernd nicht genug Dampf liefern kann. Nur vorübergehend, und wenn vorher Dampf angesammelt werden konnte, oder nachher weniger gebraucht wird, kann die Leistung bzw. Zugkraft über die durch *AB* gezogene Grenze erhöht werden.

Soll daher die Lokomotive im Dauerbetriebe immer voll ausgenützt sein, so muß bei jeder Veränderung des Gefälles die Füllung neu eingestellt werden, so daß einerseits Fahrwiderstand und Zylinderzugkraft, andererseits Dampfverbrauch der Maschine und Dampflieferung des Kessels in Einklang stehen.

Der Konstrukteur der Dampflokomotive hat es in der Hand, durch Wahl der Triebgradgröße, der Zylinderabmessungen und der Blasrohranordnung das Maximum von *W* innerhalb gewisser Grenzen nach einer bestimmten Geschwindigkeit zu verlegen, die entsprechend der programmäßigen Verwendung gewählt wird. Das sind die in der Einleitung erwähnten Maßnahmen, durch die man Einfluß auf die Charakteristik der Dampflokomotive nehmen kann. Es ist nicht möglich, sie qualitativ zu ändern — die Leistungszunahme mit steigender Geschwindigkeit bis zu einem Maximum wird immer bestehen — man kann jedoch bewirken, daß das Maximum der Leistung bei einer günstigen Geschwindigkeit eintritt.

Der Elektromotor ist dagegen ein Glied in einer ausgedehnten Kette zur Energieübertragung. Eine Begrenzung des Leistungsumsatzes ist nur durch die Verluste und die dadurch bedingte Erwärmung vorgeschrieben; kaum jemals durch die verfügbare Leistung, da diese einem großen Netz entnommen wird. Die Charakteristik ist durch die in der Konstruktion und Schaltung begründete Abhängigkeit des Arbeitsfeldes und der Stromaufnahme untereinander bzw. von der Drehzahl des Motors zwangsläufig bestimmt. Der Motor hält daher seine Charakteristik von selbst ein, ohne Zutun des Führers. Sollen Betriebszustände erreicht werden, die außerhalb der natürlichen Charakteristik des Motors liegen, so müssen besondere Schaltungen vorgenommen werden. Durch diese wird der Motor unter sprunghafter,

¹⁾ Strahl, Organ für Fortschritte im Eisenbahnwesen 1908, S. 360.

nicht stetiger Änderung der Stromaufnahme auf eine, der ersten qualitativ ähnliche, quantitativ verschiedene neue Charakteristik gebracht, die er nun wieder selbsttätig einhält, bis eine neue Veränderung der Schaltung erfolgt.

Hier liegt eine bisher wenig gewürdigte Möglichkeit vor, die technische Überlegenheit des elektrischen Antriebes zu erhöhen. Im folgenden wird sich zeigen, daß für die meisten Aufgaben der Zugförderung auf Vollbahnen die Charakteristik des Dampflokomotivkessels besser entspricht, als die irgendeines bisher verwendeten Elektromotors. Gelingt es aber, Bahnmotoren zu entwerfen, deren natürliche Charakteristik sich den Anforderungen des Betriebes vollkommen anpaßt, so daß die Lokomotive, einmal angelassen, ihr Programm in der gewünschten Weise abläuft, ohne daß ihr Führer mehr zu tun hätte als auf die Signale zu achten, und rechtzeitig zu bremsen, so wird damit zweifellos ein bedeutender Fortschritt erreicht gegenüber der Dampflokomotive, deren richtige Führung in gewisser Beziehung eine Kunst ist, in der eine „persönliche Note“ des Lokomotivführers recht deutlich zur Geltung kommt. Es eröffnet sich der Ausblick auf die führerlose, von einer Zentralstelle gesteuerte Lokomotive¹⁾.

II. Die Auswahl der günstigsten Charakteristik.

5. Grundsätze für die Auswahl. Die bisherige Praxis und Theorie begnügte sich häufig mit der Feststellung, daß die RS-Charakteristik das „Ideal“ sei. Daß dies nicht zutrifft, folgt schon aus der Tatsache, daß alle mit RS-Motoren betriebenen Fahrzeuge Regelvorrichtungen benötigen (Reihenparallelschaltung, Feldschwächung, Stufentransformator, Bürstenverschiebung), die nicht nur für das Anlassen, sondern auch während der Fahrt betätigt werden müssen, um den Motor auf den jeweils erforderlichen Betriebszustand zu bringen. Ein Motor mit zufriedenstellender Charakteristik muß sich aber gerade dadurch auszeichnen, daß er sich von selbst in den richtigen Betriebszustand einstellt, ohne einer Regelung zu bedürfen.

Manchmal wird als „ideal“ jene Charakteristik bezeichnet, bei der $W = \text{konstant}$, also $w = 1$ ist. Die Charakteristik in der Z -Form ist dann eine gleichseitige Hyperbel, in der W -Form eine Gerade parallel zur V -Achse.

Diese Behauptungen sollen nun auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Drei Dinge beeinflussen die Auswahl der günstigsten Charakteristik: Erwärmung des Motors, Rückwirkung auf das Kraftwerk und die Eigenart des Betriebes. Diese äußert sich zunächst in gewissen Forderungen betreffs der rein mechanischen Funktion $Z = f(V)$, dann aber auch darin, in welcher Weise und mit welcher Bedeutung die elektrischen Verhältnisse der Funktion $W = f(V)$ zur Geltung kommen.

6. Erwärmung. Die Erwärmung hängt ab von den Verlusten und der Kühlung.

Die Verluste zerfallen in Eisen-, Kupfer- und Reibungsverluste. Die Eisenverluste hängen von der magnetischen Induktion und von der Drehzahl n ab, also im wesentlichen von der Spannung A , wobei es nur wenig ausmacht, ob die Spannung durch große Drehzahl oder große Induktion zustande kommt; die Kupferverluste vom Strom, endlich die Reibungsverluste in einer analytisch kaum zu fassenden Form vom Lagerdruck, in dem sich wieder das Drehmoment D bemerkbar macht (infolge von Zahndruck, Stangenkraft) und n , also im wesentlichen von der Leistung.

¹⁾ Diese Bemerkung soll nicht mißverstanden werden. Es kann nicht das Ziel dieser Arbeit sein, „die führerlose Lokomotive zu erfinden“. Zweifellos wird aber die zukünftige Entwicklung des Eisenbahnwesens auch dieses Ziel ins Auge fassen. Eine Vorstufe dazu ist der Motor, den man sich selbst überlassen kann, sobald einmal der Anlaßvorgang beendet ist.

Betreffs der Kühlung geht der Zug der Zeit dahin, alle Motoren zu belüften, und zwar Triebwagenmotoren durch ein am Läufer sitzendes Schleuderrad, Lokomotivmotoren durch ein von einem eigenen Motor angetriebenes Gebläse. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Kühlungsarten ist, daß die Wirksamkeit der ersten bei kleiner Drehzahl geringer ist und erst bei größerer Fahrgeschwindigkeit beträchtlich wird, während die Fremdlüftung immer, auch bei stillstehendem Motor, gleich kräftig wirkt.

Der Motor soll im Betriebe warm sein, bis zur Grenze des Zulässigen — wird er es nicht, so ist er nicht ausgenützt. Erreicht seine Temperatur nur in einzelnen Spitzenwerten die Höchstgrenze, und ist sie sonst wesentlich geringer, so läßt die Ausnützung zu wünschen übrig. Die Schuld liegt aber dann nicht immer nur an zu reichlicher Bemessung des Motors, sondern größtenteils daran, daß sein Erwärmungsgesetz und der Fahrplan, nach dem er belastet wird, schlecht zusammenstimmen. Ein Bild über den Grad der Ausnutzung des Motors kann man erhalten, wenn man — etwa nach Engel¹⁾ oder Seefehlner²⁾ — die Erwärmungskurve des Motors für die Strecke und den Fahrplan, nach dem er arbeiten soll, zeichnet. Hätte der Motor während der ganzen betrachteten Zeit die größte zulässige Übertemperatur, so wäre er zu 100% ausgenützt. Die unterhalb der Erwärmungskurve liegende Fläche, also

$\int T dt$ (T Temperatur, t Zeit), gibt die tatsächliche Ausnützung, das Verhältnis $\left(\int_{t_0}^t T dt \right) :$

$T_z(t - t_0)$ (T_z = zulässige Höchsttemperatur, t_0 = Anfang, t = Ende der Zeit-zählung) den Ausnutzungsgrad an. In der folgenden Abb. 3 stellen die Flächen zwischen der Temperaturkurve und der Linie $T = T_z$ den Entgang an Ausnützung dar.

Dabei ist zu unterscheiden, ob aussetzender oder Dauerbetrieb vorliegt, bzw. welchem dieser beiden Grenzfälle sich die im einzelnen Fall vorliegenden Betriebsverhältnisse nähern.

Im ersten Falle kommt der Motor überhaupt nicht dazu, längere Zeit auf seiner Charakteristik zu arbeiten; ihr Verlauf ist daher für die Erwärmung belanglos. Im zweiten Falle nimmt die Charakteristik in folgender Weise Einfluß auf die Erwärmung:

NS-Charakteristik bedingt bei zunehmendem Z und konstantem A , also ungefähr gleichbleibenden Eisenverlusten, ein starkes Ansteigen von J und W , daher noch schärferes Anwachsen der Kupfer- und meist auch der Reibungsverluste. Die Folge ist, daß der Motor entweder unzulässig erwärmt würde oder so groß bemessen werden müßte, daß er bei geringerer Zugkraft schlecht ausgenützt würde. Beides ist unstatt-haft.

Für den RS-Motor gilt dasselbe, wenn auch in so weit verringertem Maße, daß man diesen Motor innerhalb eines gewissen Geschwindigkeitsbereiches auf seiner natürlichen Charakteristik arbeiten lassen kann. Dieser Bereich ist um so größer, je elastischer der Motor ist, d. h. je mehr er sich von der NS-Charakteristik entfernt und der konstanten Leistung nähert. Voll ausgenützt kann aber auch dieser Motor nicht werden. Denn schon eine mäßige Zugkraftsteigerung verursacht eine beträchtliche Überlastung. Er darf aber nur so weit über seine Dauerleistung überlastet werden, daß er die zulässige Höchsttemperatur nicht überschreitet. Dazu mußte er aber vorher kälter sein und muß auch nach der vorübergehenden Überlastung wieder unter seine Dauerleistung entlastet werden, sonst kühlt er sich nicht ab und kann

¹⁾ El. Kraftbetr. 1915, S. 363.

²⁾ Seefehlner: Elektrische Zugförderung S. 201 ff.

dann bei einer zweiten Überlastung zu Schaden kommen (Abb. 3). Die regelmäßige Leistung, die man dem Motor auf langen Strecken mit wechselnden Steigungen auferlegen darf, liegt also sogar unter seiner Dauerleistung, und die schraffierten Flächen in Abb. 3 geben im Vergleich zur Fläche unter der Temperaturkurve der Dauerleistung ein Maß dafür, um wieviel der Motor zu wenig ausgenützt ist.

Ein Motor mit konstanter Leistungsaufnahme bei allen Zugkräften und Geschwindigkeiten ist von diesen Beschränkungen und Nachteilen frei. Bei konstanter Spannung am Motor bedingt konstante Leistung konstanten Strom; die Verluste ändern sich bei weitgehender Geschwindigkeits- bzw. Zugkraftänderung nur unwesentlich, weil infolge der Konstanz von Spannung, Strom, Leistung auch die bezüglichen Eisen-, Kupfer-, Lagerreibungsverluste ziemlich konstant bleiben. Bei Fremdlüftung kann ein solcher Motor, sobald er die Anlaufperiode überstanden und seine natürliche Charakteristik erreicht hat, ohne Sorge sich selbst überlassen werden; er wird sich immer nur auf solche Betriebszustände einstellen, die er verträgt. Die Ausnützung des Motors, der dabei ständig seine Dauerleistung hergeben muß, ist eine nahezu vollständige.

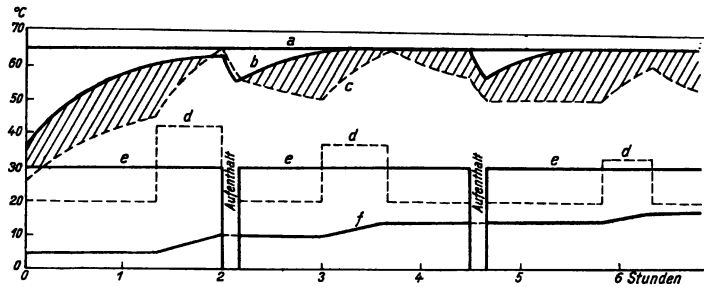


Abb. 3.

a = Zulässige Übertemperatur.	d = Stromaufnahme des RS-Motors.
b = Übertemperatur bei $W = \text{konst.}$	e = Stromaufnahme bei $W = \text{konst.}$
c = Übertemperatur des RS-Motors.	f = Höhenprofil der Strecke.

Als Abszisse dient die Fahrzeit des RS-Motors.

Dieses Lob der Charakteristik $W = \text{konst.}$ gilt aber uneingeschränkt nur dann, wenn die konstante Leistung durch konstanten Strom bei konstanter Spannung zustande kommt. Wird nur das Produkt konstant gehalten, seine Faktoren aber im Rahmen der Funktion $E \cdot J = \text{konst.}$ verändert, so entsteht eine vom Standpunkt der Erwärmung um so schlechtere Charakteristik, je größer die Veränderung ist. Denn die Verteilung der Verluste auf Eisen und Kupfer erfolgt dann durchaus nicht so, daß deren Summe im ganzen Bereich der Charakteristik konstant bleibt. Außerdem sind für die Beanspruchung der Isolation die Kupferverluste maßgebend, weil diese Wärme durch die Isolation der Wicklungen hindurch abgeführt werden muß. Da man aber nur dieser Isolation bzw. ihrer Lebensdauer, wegen Höchsttemperaturen festgesetzt hat, entsteht wieder das alte Lied: entweder übermäßige Beanspruchung bei langsamer, oder schlechte Ausnützung bei schneller Fahrt.

Dieser Vorwurf trifft in gleicher Weise auch die als Ersatz für die stetige Charakteristik $w = 1$ verwendeten Stufenschaltungen (Reihenparallel-Schaltung, Stufentransformator). Diese vermögen nur, den Leistungsverbrauch des Fahrzeuges einzuschränken, und dadurch die Belastung des Netzes etwas auszugleichen. Für die

Herstellung eines im Dauerbetrieb brauchbaren Gleichgewichtszustandes von Wärmeerzeugung und -abfuhr im Motorstromkreis sind diese Charakteristikersätze minderwertig.

Vollwertig — bezüglich der Erwärmung — ist der Charakteristikersatz, den eine weitgehende, in zahlreiche feine Stufen unterteilte Shuntung bietet. Doch läßt sich die Shuntung ohne Beeinträchtigung der elektrischen Stabilität nicht weit genug treiben.

Ein Motor mit bei gesteigerter Zugkraft abfallender Leistung, also einer Charakteristik mit $w > 1$, ähnlich der Dampflokomotive, wäre bei Fremdlüftung dem Motor konstanter Leistung ebenso unterlegen wie der Reihenschlußmotor, nur im umgekehrten Sinne. Die Gefahr der Überlastung liegt dann bei den kleineren Zugkräften und größeren Geschwindigkeiten. Bei Eigenlüftung könnte er allerdings so ausgelegt werden, daß bei jeder Drehzahl nur soviel Verlustwärme entsteht, als das Schleuderrad jeweils entfernen kann. Ein Bedarf danach liegt aber nicht vor, weil das Anwendungsgebiet des Motors mit Eigenlüftung der Motorwagen im Straßen-, Stadt-, Vorort- und Überlandbahnbetrieb ist und dort die Eigenart des aussetzenden Betriebes vorherrscht, so daß ein Dauerzustand von Verlustwärmeerzeugung und -abfuhr sich nicht ausbilden kann.

7. Die Rückwirkung auf das Kraftwerk erfordert, daß der Motor ohne große Schwankungen in der Stromaufnahme und vor allem ohne Stromstöße arbeitet. Diese beiden Forderungen lassen im allgemeinen, und besonders bei großer Einzelleistung, einen Motor konstanter Leistung als allen anderen Motoren überlegen erscheinen, weil er in allen Betriebszuständen gleichen Strom aufnimmt, und bedingen weiter, daß die Erfordernisse des Betriebes durch eine entsprechende stetige Motorcharakteristik erfüllt werden, so daß am laufenden Motor nicht mehr geschaltet werden muß. Der „Charakteristikersatz“, den die Stufenschaltungen bieten, ist daher auch in dieser Beziehung unvollkommen.

8. Allgemeine Forderungen des Bahnbetriebes. Die selbstverständlich anzustrebende Einfachheit der Bedienung verlangt eben, daß die Motorcharakteristik so geartet sei, daß man den Motor auf ihr sich selbst überlassen kann. Die dadurch erzielte Vereinfachung des Schaltapparates bedeutet, besonders bei Fahrzeugen mit Vielfachsteuerung, auch eine Vereinfachung der Konstruktion, auch dann, wenn ein regelndes Zusatzaggregat angewandt wird, sofern dieses während der Fahrt nicht weiter geregelt werden muß.

Eine wichtige Forderung ist, daß mechanisch gekuppelte Maschinen stabil arbeiten müssen. Diese Forderung ist bei der NS-Charakteristik nicht in genügend sicherem Maße erfüllt; die RS-Charakteristik ist in dieser Beziehung einwandfrei, die noch elastischeren Charakteristiken bis zu $w = 1$ noch mehr.

Die vom mechanischen Standpunkte aus günstigste Form der Funktion $Z = f(V)$ hängt von der Art des Betriebes ab und ist in den folgenden Punkten abgeleitet. Hierzu eignet sich ein Diagramm, das als Abszisse die Geschwindigkeit V in km/Stde., als Ordinate die umgesetzte (indizierte) Zugkraft Z bzw. den Fahrwiderstand w in kg/t bzw. ‰ enthält, bezogen auf das Zugbrutto. Dieses Diagramm ist von Wert, weil es den qualitativen Unterschied zwischen den Betriebserfordernissen der verschiedenen Bahngattungen zeigt.

Im Anschluß daran wird beurteilt, in welcher Weise und mit welcher Bedeutung die elektrischen Verhältnisse die Wahl der Charakteristik für die verschiedenen Betriebe beeinflussen.

9. Der Straßenbahnbetrieb. Die Mechanik des Straßenbahnbetriebes ist gekennzeichnet durch folgende Bedingungen: Die Anfahrbeschleunigung in der Ebene soll $0,6 \text{ m/s}^2$ betragen; damit ist, falls nicht noch größere Steigungen eine größere Zugkraft nötig machen, $Z_A = 75 \text{ kg/t}$ und damit die Ordinate des Punktes A der Z -Form gefunden. Die zuzuordnende Geschwindigkeit V_A ist zunächst noch unbestimmt.

Die Koordinaten des Punktes B liegen fest, sobald man V_B , die Fahrgeschwindigkeit in der Ebene, und den dabei auftretenden Fahrwiderstand w_B kennt. Für Strecken im Stadttinnern ist V_B mit 25 km/Stde. begrenzt, $w_B = 10^0/00$. Nur wo an das Stadtnetz auslaufende Strecken anschließen, auf denen die Bahn auf eigenem oder doch abgegrenztem Bahnkörper fährt, werden Geschwindigkeiten bis etwa 35 km/Stde. gefordert, wobei $w_B = 12^0/00$.

Vorerst soll nur der eigentliche Stadtbetrieb betrachtet werden. Der Beharrungspunkt der Charakteristik ist bestimmt; ihr anzustrebender Verlauf wird davon abhängen, ob das Netz starke Steigungen aufweist und ob diese zahlreich und lang sind. Ist dies nicht der Fall, so kann starker Geschwindigkeitsabfall in der Steigung zugelassen werden, z. B. von 25 km/Stde. in $0^0/00$ bis auf 15 km/Stde. in $15^0/00$. Es ergibt sich dann eine Charakteristik nach Kurve a , Abb. 4.

Sind dagegen viele starke Steigungen zu bewältigen, die einen bedeutenden Anteil der Streckenlänge ausmachen, so kann im Interesse eines flotten Betriebes ein so großer Geschwindigkeitsabfall nicht immer zugelassen werden, und es wird z. B. zu fordern sein, daß der Zug auf $60^0/00$ noch mit 15 km/Stde. gefördert werde. Ob so strenge Forderungen im besonderen Falle gestellt werden sollen, ist rechnerisch schwer zu fassen, weil ein Imponderabile im Ansatz ist: die Bereitwilligkeit oder Abneigung des Publikums, ein Verkehrsmittel zu benutzen, das in der Steigung sehr langsam fährt. Die Festsetzung einer einzuhaltenen mittleren Reisegeschwindigkeit und die Untersuchung, ob, ohne Überschreiten der Höchstgeschwindigkeit von 25 km/Stde. auf $0^0/00$, mit der für die Steigung in Aussicht genommenen verminderten Geschwindigkeit die angestrebte Reisegeschwindigkeit erreicht wird, vermag am ehesten Aufschluß darüber zu geben, ob das Leistungsprogramm bezüglich der Steigungen entspricht, zu klein oder zu reichlich ist. Die Festsetzung: 25 km/Stde. in $0^0/00$, 15 km/Stde. auf $60^0/00$ führt zur Charakteristik Kurve b , Abb. 4.

Die ausgezogenen Linien a , b , in Abb. 4 stellen die Z -Form, die strichpunktieren die W -Form dieser beiden Charakteristiken dar.

Bezüglich der elektrischen Verhältnisse ist der Straßenbahnbetrieb ein typischer Vertreter des aussetzenden Betriebes, so daß die Charakteristik keinen entscheidenden Einfluß auf die Erwärmung der Motoren nehmen kann. Die Leistung des einzelnen Fahrzeuges ist so klein, daß ihre Änderung, ihre Zu- und Abschaltung auch keinen bemerkenswerten Einfluß auf das Netz ausüben kann. Immerhin hat das elektrische Verhalten der Charakteristik a einen bedeutenden Vorteil vor der b . Ungefähr die Hälfte, bei Reihenparallelschaltung ein Viertel, der Energie, die zum Beschleunigen

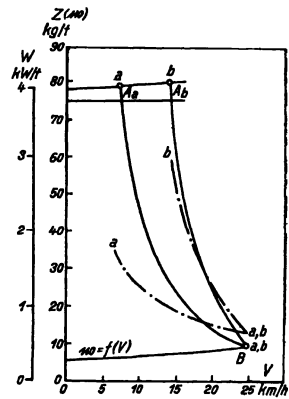


Abb. 4.

entfallen, so kann bei einer Reibungsziffer von 0,165 eine größte Zugkraft von 80%₀₀ ausgeübt werden, die für eine Beschleunigung von 0,7 m/s² ausreicht.

Man erhält so zwei Grenzen für die Charakteristik. B ist in beiden Fällen bestimmt durch die Koordinaten: $V_B = 70 \text{ km/Stde.}$, $Z_B = 9^\circ_{00}$, für A ist: $V_A = 20$ bis 30 km/Stde. , $Z_A = 80^\circ_{00}$ (Abb. 6).

Auch hier liegt typischer Aussetzbetrieb vor. Trotz mancher abweichender Verhältnisse gilt dasselbe Gesamturteil bezüglich der elektrischen Verhältnisse wie beim Straßenbahnbetrieb. Maßgebend für die Wahl der Charakteristik sind in erster Linie die mechanischen Forderungen. Grenzen für die Charakteristik sind etwa:

$$c_B = 3,5, w_B = 0,40 \quad (\text{a})$$

$$c_B = 2,3, w_B = 0,25. \quad (b)$$

Die erste Kurve (a) ist von einem RS-Motor nicht mehr erzielbar, weil bei ihr

$$w_B > \frac{1}{c_B} \quad \text{ist.}$$

11. **Überlandbahnen.** Unter diese Bezeichnung fällt eine große Anzahl von Bahnen sehr verschiedenen Charakters. Sie lassen sich teils unter die Straßenbahnen, teils unter die Stadtschnellbahnen einreihen; andere, die mit Lokomotiven betrieben werden, können den Nebenlinien von Vollbahnen gleichgeachtet werden. Eine gesonderte Besprechung erübrigt sich daher.

12. Vollbahnen. Schnellzüge. a) Strecken mit geringer und mittlerer Steigung. Dieser Betrieb steht in elektrischer und mechanischer Beziehung im schärfsten Gegensatz zu den bisher behandelten Betrieben. Während dort das Anfahren die Seele des Betriebes bildete, tritt gegenüber den Vorgängen während der Beharrung an, einem Vorgang gegenüber, der während einer sechsmal wiederholt wird und dabei je 1—2 Minuten dauert, die Vorgänge während der übrigen 50 den Hintergrund zu stellen.

Demgemäß kommt die Rücksicht auf die Anfahrbedingungen für die Wahl der Charakteristik erst in letzter Linie zur Geltung; diese Wahl wird hauptsächlich durch das anzustrebende Verhalten bei Veränderungen des Fahrwiderstandes während der Beharrungsfahrt entschieden.

Im folgenden ist ein Zugbrutto von 600 t, Achsdruck von 16 t, Reibungsziffer 0,18, $V_R = 115 \text{ km/Stde.}$, $w_R = 10^0/_{00}$ vorausgesetzt.

In Abb. 7 sind die Zugwiderstandslinie, die Reibungskräfte für Lokomotiven mit 3 bis 6 angetriebenen Achsen, die durch die Kupplung übertragbare Zugkraft, endlich die Zugkraftlinien für eine Dampflokomotive, einen Motor mit konstanter Leistung und zwei Reihenschlußmotoren eingetragen: eine für einen Motor, der dieselbe Leistung bei 115/km/Stde. bei 10°/00 Zugkraft (also auf 0°/00 Steigung), und für einen zweiten, der dieselbe Leistung wie die Dampflokomotive bei 40 km/Stde.

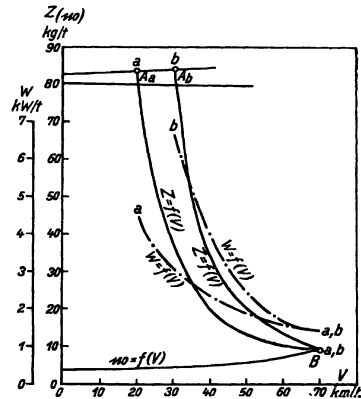


Abb. 6.

und 23⁰/₀₀ Zugkraft, also an der Reibungsgrenze einer Lokomotive mit vier angetriebenen Achsen oder in 20⁰/₀₀ Steigung, umsetzt.

Die Abb. 7 zeigt sofort die Schwierigkeiten, mit denen die elektrische Schnellzugförderung auf allen nicht durchaus gleichartigen Strecken kämpfen muß. Die Dampflokomotive paßt sich wechselndem Gelände recht gut an. Der einzige Nachteil ist, daß sie auf größeren Steigungen merklich an Leistung nachläßt; daher starker Geschwindigkeitsabfall.

Wesentlich ungünstiger sind elektrische Lokomotiven mit RS-Charakteristik daran. Abb. 7 läßt erkennen, daß Lokomotiven mit den Achsfolgen 2 *D* oder 2 *D* 1 bis zu 20⁰/₀₀ Steigungen ausreichen. Mit einer solchen Einheitstypen lassen sich daher alle Aufgaben lösen, die für schwere Schnellzugförderung in Deutschland und Österreich in absehbarer Zeit gestellt werden können, von den ausgesprochenen Hochgebirgstrecken (Arlberg, Brenner, Tauern, Semmering, Mittenwaldbahn) abgesehen.

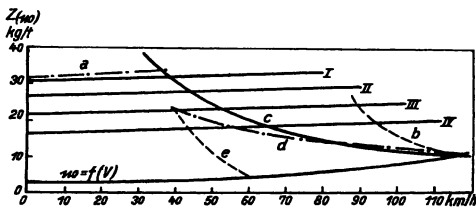


Abb. 7.

a = Indizierte Zugkraft bei größter zulässiger Hakenzugkraft.

b = RS-Charakteristik für hohe Geschwindigkeit.

c = Hyperbel konstanter Leistung.

d = Dampflokomotivcharakteristik.

e = RS-Charakteristik für mäßige Geschwindigkeit.

I = Indizierte Reibungskraft bei 6 angetriebenen Achsen.

II = " " " 5 " "

III = " " " 4 " "

IV = " " " 3 " "

Ein RS-Motor nun, der an der Reibungsgrenze soviel leistet wie die Dampflokomotive, kommt nur auf eine Geschwindigkeit von etwa 60 km/Stde. im Beharrungszustand; ein RS-Motor, der im Beharrungspunkt (10⁰/₀₀ Zugkraft) den Zug mit 115 km/Stde. ziehen kann, würde auf Steigungen ebenfalls ein unbrauchbares Verhalten zeigen: vor einem Zug, der in der Ebene mit 115 km/Stde. gefahren wird, will er Steigungen von 17⁰/₀₀ noch mit 90 km/Stde. stürmen, einer Geschwindigkeit, die dort oft gar nicht zulässig ist, weil die mit größeren Steigungen fast immer verbundenen

Kurven so schnelle Fahrt ausschließen. Auch leidet darunter die Verwendungsfähigkeit der Lokomotive, denn Abb. 7 zeigt, daß diese Charakteristik die Reibungszugkraft bei 90 km/Stde. trifft, bei welcher großen Geschwindigkeit der Fahrwiderstand so groß ist, daß auf die ganze verfügbare Reibungszugkraft nur mehr ein Überschuß bleibt, der für eine Steigung von 17⁰/₀₀ ausreicht, während die Charakteristik der Dampflokomotive die Reibungszugkraft erst bei 40 km/Stde. erreicht, dabei aber wegen des geringen Fahrwiderstandes eine freie Zugkraft für 20⁰/₀₀ Steigung bereit hält.

Günstig ist eine Charakteristik $w = 1$ oder $w = 0,8$, bei ausreichendem c . Einerseits wird der Leistungs- und Geschwindigkeitsabfall der Dampflokomotive in Steigungen vermieden und bis zu Steigungen von 20⁰/₀₀ ein flottes Schnellzugtempo von mindestens 60 km/Stde. aufrechterhalten; andererseits zieht eine Lokomotive dieser Charakteristik in der Ebene besser durch als der für die Steigung entworfene RS-Motor und unterläßt es, in Steigungen so unnütz hohe Geschwindigkeiten zu erzwingen wie der starre RS-Motor für schnelle Fahrt.

Im Gegensatz zu den früher behandelten Bahnbetrieben spielen hier die elektrischen Verhältnisse eine Rolle für die Wahl der Charakteristik. Da es sich hier um fast vollständigen Dauerbetrieb handelt, der während einer acht- bis zehnstündigen

Fahrt vielleicht sechsmal auf 5 bis 10 Minuten unterbrochen wird, kommt die Charakteristik in entscheidender Weise für die Erwärmung des Motors zur Geltung, und damit auch die Überlegenheit der Charakteristik $w = 0,8 - 1$.

Man rechnet jetzt, auch im Vollbahnbetrieb, noch immer mit der Überlastbarkeit des Motors. Das ist ein Überbleibsel aus der Straßenbahntechnik, dessen Beibehaltung solange gerechtfertigt ist, als die zusammenhängend elektrisch betriebenen Strecken noch so kurz sind, daß sich ein Dauerzustand auf einer Fahrt nicht ausbilden kann. Sobald aber große, zusammenhängende Netzteile von der Größenordnung 500 km und mehr elektrisch zu betreiben sind, kann man einen Motor nur dann überlasten, wenn er vorher unterbelastet war. Denn wenn man nach vierstündiger Fahrt mit einer bis dahin mit der Dauerleistung belasteten, also bereits bis zur Höchsttemperatur erwärmten Maschine an eine längere Steigung von 10 bis 15‰ kommt, ist eine Überlastung nicht mehr zulässig.

In diesem Falle ist daher die Überlegenheit der Charakteristik nahezu konstanter Leistung unbestreitbar; diese Charakteristik bietet tatsächlich die einzige Möglichkeit die Schnellzuglokomotiven gut auszunützen. Denn den anderen Ausweg, daß man wie im alten Dampfbetrieb alle 2 bis 3 Stunden die Lokomotive wechselt, wird man doch nicht beschreiten.

Es schadet dabei nichts, wenn $w = 1$ nicht vollständig erreicht wird, sondern nur $w = 0,8$. Denn die geringe Überlastung, die dann beim Anfahren eintritt, wird nach der vorhergehenden, wenn auch nur geringen Abkühlung immer zulässig sein. Somit ergibt sich die Forderung für die Charakteristik des Schnellzugmotors: $c_B = 2$ bis 3, $w_B = 0,8$ bis 1.

b) Schnellzüge auf Steilrampen. Ausgesprochene Steilrampen mit 25 bis 35‰ Steigung sind dadurch gekennzeichnet, daß auf ihnen der Fahrwiderstand des Zuges nahezu konstant ist. Das gilt besonders von jenen neueren Gebirgsbahnen (Gotthard-, Arlberg-, Tauernbahn), auf denen die Steigung in den Kurven ermäßigt und dafür in der Geraden erhöht ist, so daß der Gesamtwiderstand konstant bleibt („ausgeglichene“ Steigung).

Diese Tatsache enthält die Erklärung, daß selbst NS-Motoren und Motoren mit einer ähnlichen starren Charakteristik (Asynchronmotoren, steife RS-Motoren) gerade auf Strecken solcher Art recht gut entsprechen: der Motor arbeitet immer in der engsten Umgebung eines bestimmten Punktes seiner Charakteristik, es kommt daher gar nicht zur Geltung, wie die Charakteristik in weiteren Grenzen abseits dieses Punktes verläuft. Die Möglichkeit, Nutzbremmung anzuwenden, kommt bei Induktionsmotoren fördernd dazu, und weil im Gefälle aus Sicherheitsgründen nicht viel schneller gefahren werden darf, als man den Zug zur Erzielung eines entsprechenden Schnellzugtempos bergauf führen muß (die Grenzen sind jetzt etwa 50 und 55 km/Stde.), wirkt hier wieder die starre Charakteristik der Induktionsmotoren günstig.

Dies ist neben der Tatsache, daß auf Gebirgstrecken die wirtschaftliche Überlegenheit und die bessere Fahrbereitschaft der elektrischen Lokomotive am stärksten hervortritt, ein wesentlicher Grund dafür, daß in fast allen Ländern die elektrische Lokomotive die ersten Erfolge im Wettstreit mit der Dampflokomotive auf Gebirgstrecken erringt (Lötschberg, Gotthard, Mittenwaldbahn, Arlberg, Stammstrecken der Chicago Milwaukee and St. Paul Rr) — selbst wenn sie durch das mit schweren Mängeln behaftete und ganz besonders starre Drehstromsystem vertreten wird

(Giovi, Simplon). Das Fehlen einer geeigneten Charakteristik wird hier nicht bemerkbar.

Die Verhältnisse verschieben sich sehr zuungunsten der elektrischen Lokomotive, wenn — wie dies meist¹⁾ der Fall ist — die Nebenaufgabe gestellt ist, den Zug auf einer schwach geneigten Zufahrtsstrecke an die eigentliche Bergstrecke heranzuführen.

Lehrreich ist es, diesbezüglich das Leistungsprogramm der vor einem Menschenalter gebauten 2-C-Lokomotiven der Gotthardbahn mit dem der neuen 1-B + B-1 elektrischen Lokomotiven zu vergleichen.

Die alte Dampflokomotive hatte 300 t auf 0°/00 mit 90 km/Stde., auf 10°/00 mit 45 km/Stde. zu fördern; in der Steilstrecke von 26°/00 hatten zwei Lokomotiven zusammen 300 t mit 45 km/Stde. zu ziehen.

Das Programm der neuen elektrischen Lokomotive schreibt vor: 300 t auf 26°/00 mit 50 km/Stde.; Höchstgeschwindigkeit 75 km/Stde.

In dieser zweiten Bestimmung liegt nicht nur kein Fortschritt, sondern sogar ein Rückschritt, der nur eine Konzession an die Starrheit der RS-Charakteristik ist.

Damit wird aber gerade eine gute Gelegenheit versäumt, die elektrische Lokomotive von einem wichtigen Nachteil der Dampflokomotive zu befreien und ihr dadurch einen großen Vorteil zu sichern. Daß die Wirkung der hin- und hergehenden Massen die höchste zulässige Drehzahl der Lokomotiv-Dampfmaschine und damit die Höchstgeschwindigkeit der kleinrädri gen 5- und 6fach gekuppelten Gebirgslokomotiven eng begrenzt, ist ein der Dampflokomotive grundsätzlich anhaftender Mangel, von dem das elektrische System an sich, wegen des Fehlens von hin- und hergehenden Massen, frei wäre. Nur die ungeeignete Charakteristik der Motoren verhinderte es bisher, daß dieser Vorteil des elektrischen Systems ausgenützt wurde.

Gelingt es aber, den Motor auf einem genügend großen Geschwindigkeitsbereich verwendbar zu machen, so steht nichts im Weg, elektrische Gebirgsschnellzuglokomotiven zu entwerfen, die auf stärksten Steigungen 40 bis 50 und in der Ebene 90 bis 115 km/Stde. fahren können. Das bedeutet aber: $w_B = 0,7$ bis $0,9$, $c_B = 2$ bis 3 .

Bezüglich der elektrischen Verhältnisse gilt: Wegen der beschränkten Länge der Steilrampen, die kaum mehr als 1 bis 2 Stunden Bergfahrt erfordern, kann der Motor einer Berglokomotive überlastet werden, wenn die Talfahrt stromlos, also ohne Nutzbremse erfolgt. Die Maschine ist dann, meist ohne weitere Rastzeit in der Talstation, bereit, einen Gegenzug für eine neue Bergfahrt ebenfalls unter Überlast zu übernehmen. Soll aber nutzbar gebremst werden, so stehen auch hier die Aussichten für die Überlastbarkeit schlecht.

Auch hier ist dann die Charakteristik $w = 1$ von Vorteil.

13. Vollbahnen. Personenzüge. An die „Personenzuglokomotiven“ werden hinsichtlich Vielseitigkeit die höchsten Anforderungen gestellt. Es handelt sich um die sogen. „Mittellokomotiven“, die, in der „Mitte“ zwischen Schnell- und Güterzuglokomotive stehend, um so wertvoller sind, je weiter sich ihr Verwendungsbereich nach diesen Extremen hin ausdehnen läßt.

Außer dem Personenzugdienst, der Zuggewichte von 100 bis 300 t und Höchstgeschwindigkeiten auf 0°/00 von 50 bis 70 km/Stde. fordert, fallen ihnen zu die Förde-

¹⁾ Luzern—Erstfeld—Bellinzona—Chiasso. Salzburg—Schwarzach St. Veit—Spittal am Millstättersee—Villach. Bregenz (Buchs)—Arlberg—Landeck—Innsbruck. Wörgl—Innsbruck—Brenner. Wien—Gloggnitz—Mürzzuschlag—Graz. München—Mittenwaldbahn—Innsbruck.

rung leichter Schnellzüge zweiten Ranges auf Haupt- und Nebenstrecken, wobei Zuggewichte von 300 bis 350 t mit bis zu 90 km/Stde. zu fördern sind, und von Güterzügen und Gütereilzügen in der Ebene.

Diesen verschiedenartigen Aufgaben vermochte sich die Dampflokomotive hervorragend gut anzupassen. Als typisches Beispiel für die diesbezüglichen Leistungen des Dampflokomotivbaues möge eine 1-C-1-Heißdampfverbundlokomotive der Österreichischen Bundesbahnen dienen (Reihe 429, Dienstgewicht 63 t, Trieb-raddurchmesser 1650 mm, indizierte Leistung 1100 bis 1200 PS). Sie führt gleich gut leichtere Schnellzüge von 250 bis 300 t Zuggewicht mit 90 km/Stde. auf 0‰, wie sie vor schwersten 150 achsigen Güterzügen ohne Rädergleiten anfährt und diese Züge dann mit 25 km/Stde. auf 0‰ fördert. Dank ihrer guten Eigenschaften kann sie durchlaufende Schnellzüge Wien—Schweiz—Paris und Wien—Italien über die schwierige Gesäusestrecke führen, die wegen des heiklen, durch Unterwaschungen, Rutschterrain und Lawinen viel gefährdeten Unterbaues und der stellenweise anhaltend starken (10 bis 15‰), vielfach geringen (unter 5‰) Steigungen eine zugleich leichte, zugkräftige und schnelle Lokomotive verlangt. Außerdem stand und steht diese Lokomotive auf fast allen Hauptstrecken im regelmäßigen Fernpersonenzugdienst.

Wenn man auch den Grundsatz würdigt, daß auf jedem Gebiet der Technik Universalmaschinen meist jede ihrer vielen Aufgaben nur unvollkommen lösen und darum vermieden werden sollen, so darf man sich doch der Erkenntnis nicht verschließen, daß diese Anpassungsfähigkeit einer Dampflokomotive — die in allen den erwähnten Verwendungen sich gut bewährt und nicht nur behelfsmäßig entspricht — für den Betrieb sehr wertvoll ist und auch dem Streben nach Normalisierung entgegenkommt. Die elektrische Lokomotive muß sich daher diese Anpassungsfähigkeit auch zu eigen machen.

Einen Überblick über alle Forderungen, die an die Charakteristik einer guten Mittellokomotive zu stellen sind, erhält man, wenn man die verschiedenen typischen Verwendungsarten der Lokomotive betrachtet.

Dabei ist es vorteilhaft, außer dem bisher verwendeten Z - V -Diagramm, in dem die Zugkräfte und Fahrwiderstände auf das Zugbruttogewicht bezogen sind, ein weiteres heranzuziehen, bei dem Zugkräfte und Fahrwiderstände auf das Lokomotivgewicht bezogen sind. Diese Darstellung ist mit Rücksicht darauf, daß im folgenden das Verhalten der Lokomotive mit sehr verschiedenen großen Anhängelasten zu betrachten ist, für den Vergleich der einzelnen Belastungsfälle untereinander besser geeignet (Abb. 10).

a) Im Schnellzugsdienst wird von der Mittellokomotive als Höchstleistung die Förderung von 450 t Zugbrutto (375 t Anhängelast) mit 90 km/Stde. in der Ebene zu verlangen sein. Es ist wegen der großen Ähnlichkeiten mit dem Programm der Schnellzuglokomotive zu erwarten, daß auch hier die Charakteristik mit $w = 0,8$ bis 1 die beste Lösung bieten wird. Die Abb. 8, in der die Hyperbel für $W = \text{konst.}$ eingetragen ist, bestätigt dies.

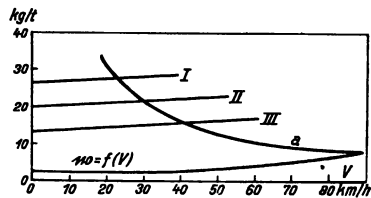


Abb. 8.

- a = Hyperbel konstanter Leistung.
- I = Indizierte Reibungszugkraft bei 4 angetriebenen Achsen.
- II = Indizierte Reibungszugkraft bei 3 angetriebenen Achsen.
- III = Indizierte Reibungszugkraft bei 2 angetriebenen Achsen.

Bezüglich der Zahl der anzutreibenden Achsen zeigt Abb. 8, daß auch hier für allgemeinere Verwendbarkeit vier angetriebene Achsen nötig sind, mit denen noch 20‰ mit Sicherheit befahren werden können.

b) Personenzugdienst. Eine Grenze zwischen Schnell- und Personenzugdienst läßt sich kaum ziehen. Es kommen für Mittellokomotiven zahlreiche, in der geforderten Leistung stark abweichende Aufgaben in Betracht, die zwischen dem unter a) behandelten Maximalprogramm und einem Minimalprogramm liegen, daß sich etwa mit 100 t Zuggewicht und einer Höchstgeschwindigkeit von 50 km/Stde. in der Ebene begnügt (Abb. 9).

Es ist ja wahrscheinlich, daß für so bescheidene Aufgaben eine kleinere Lokomotive und nicht die dann sehr schlecht — nur mit etwa $\frac{1}{7}$ — ausgenützte größere Type verwendet wird. Möglich sind aber solche Fälle durchaus; im Dampfbetrieb sind sie alltäglich.

Auch der elektrische Betrieb muß sich daher auf solche Aufgaben rüsten. Die gestrichelte Linie in Abb. 9 und 10 läßt die Charakteristik für $W = \text{konst.}$ für diesen Fall erkennen.

Sie zeigt, daß das Verhalten des Zuges in Steigungen dann durchaus unbefriedigend wird: schon in Steigungen von 5‰ geht V auf 33 km/Stde., in 10‰ auf 23 km/Stde. zurück; in starken Steigungen von 20 und 25‰ sogar auf 15 und 10 km/Stde.

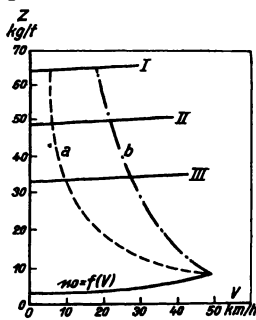


Abb. 9.

a = Hyperbel konstanter Leistung für das Minimalprogramm.
 b = RS-Charakteristik für das Minimalprogramm.
 I = Indizierte Reibungszugkraft bei 4 angetriebenen Achsen.
 II = „ „ „ 3 „ „
 III = „ „ „ 2 „ „

In diesem Falle ist eine RS-Charakteristik günstiger. Rücksichten auf die Erwärmung der ohnedies auf eine mehrfachgrößere Leistung bemessenen Lokomotiv-ausrüstung fallen hier weg. Die strichpunktierte Linie in Abb. 9 und 10 zeigt eine RS-Charakteristik, der an der Reibungsgrenze der vierachsigen Lokomotive gerade die Leistung entspricht, die der Motor als Motor konstanter Leistung für das Maximalprogramm umsetzen muß, während bei einer Geschwindigkeit von 50 km/Stde. nur mehr die Leistung entsprechend dem Minimalprogramm umgesetzt wird. Dann beträgt die Geschwindigkeit 48 km/Stde. auf 5‰, 42 km/Stde. auf 20‰ und 36 km/Stde. auf 25‰; das sind noch immer sparsame Personenzuggeschwindigkeiten, bei denen aber flotte Zugförderung möglich ist. Daraus ergibt sich die Forderung:

Der Motor der Mittellokomotiven muß eine Regelvorrichtung besitzen, die es gestattet, seine Charakteristik zwischen der $W = \text{konst.}$ und einer sehr starren (etwa $c = 1,6$, $w = 0,14$) Reihenschlußcharakteristik in genügend feinen Abstufungen einzustellen.

Von der bisher angewendeten Art der Regelung unterscheidet sich die hier geforderte in einem wesentlichen Punkte. Die gegenwärtigen Systeme der Zugsteuerungen verlangen, daß während der Fahrt, bei jedem größeren Gefällswechsel und unter Strom nachreguliert wird. Die Aufmerksamkeit des Führers wird auf Strecken mit zahlreichen Gefällswechseln ständig in Anspruch genommen. Im Gegensatz dazu muß die hier geforderte Regelung in einer Einstellung bestehen, die im stromlosen

Zustand vorgenommen wird, und zwar nur einmal bei Zuweisung der Lokomotive für eine bestimmte Fahrdienstaufgabe.

c) Güterzugdienst. Die Eignung einer nach vorstehenden Richtlinien ausgerüsteten Mittellokomotive für den Güterzugdienst wird im nächsten Abschnitte im Zusammenhang mit den Aufgaben der Güterzuglokomotiven behandelt.

14. Vollbahnen. Güterzüge. Gekennzeichnet wird der Güterzugdienst durch das Erfordernis großer Zugkräfte bei kleiner Geschwindigkeit.

Die Zugkraft wird vorläufig dadurch begrenzt, daß die europäischen Kupplungen nur 15 t Zugkraft übertragen können. Bestrebungen zur Einführung stärkerer Kupplungen haben noch nicht zu reifen Ergebnissen geführt.

Betreffs der Geschwindigkeit gilt folgendes:

Für den Fahrwiderstand eines Zuges allgemeiner Zusammensetzung (offene und gedeckte, beladene und leere Wagen) ist nach Sanzin:

$$w_{kg/t} = 1,8 + 0,001 V^2. \quad (8)$$

Das ist bei

$$\begin{array}{cccccccc} V = & 0 & 10 & 20 & 30 & 40 & 50 & 60 \text{ km/Stde.} \\ w = & 1,8 & 1,9 & 2,2 & 2,7 & 3,4 & 4,3 & 5,4^{100}_{00}. \end{array}$$

Man erkennt, daß der Fahrwiderstand und damit der Arbeitsbedarf je t/km ebener Strecke mit der Geschwindigkeit bedeutend wächst und bei $V = 60$ km/Stde. schon das Doppelte wie bei 30 km/Stde. beträgt. Da der schärfere Anstieg von w mit V bei etwa 30 km/Stde. beginnt, erschien die Steigerung der Fahrgeschwindigkeit weit über 30 km/Stde. mit Rücksicht auf den Arbeitsverbrauch unwirtschaftlich.

Andererseits drängt die Notwendigkeit, die Bahnanlage, das rollende Material und die Arbeitszeit des Zugpersonals möglichst auszunutzen, zur Erreichung kurzer Fahrzeiten, trotz des höheren Arbeitsaufwandes.

Wo unter solchen Umständen der wirtschaftlich günstigste Bereich für die Fahrgeschwindigkeit liegt, kann allgemein nicht gesagt werden. Es läßt sich jedoch voraussehen, daß im elektrischen Betrieb der Arbeitsaufwand gegenüber den anderen Argumenten eine geringere Rolle spielen wird als im Dampftrieb, weil die kWh am Zughaken einer elektrischen Lokomotive — besonders wenn sie von Wasserkraftwerken geliefert wird — infolge des besseren Gesamtwirkungsgrades billiger ist als die kWh am Zughaken einer Dampflokomotive.

Eine Fahrgeschwindigkeit elektrisch gezogener Güterzüge von 60 km/Stde. dürfte daher in den meisten Fällen wirtschaftlich gerechtfertigt sein; andererseits hat es

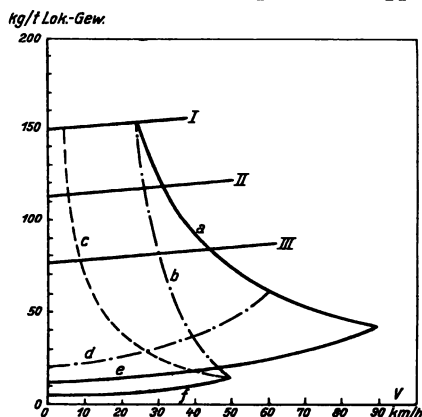


Abb. 10.

- a = Hyperbel konstanter Leistung für das Maximalprogramm.
- b = RS-Charakteristik für das Minimalprogramm.
- c = Hyperbel konstanter Leistung für das Minimalprogramm.
- d = $w = f(V)$ im Güterzugdienst.
- e = $w = f(V)$ für das Maximalprogramm.
- f = $w = f(V)$ für das Minimalprogramm.
- I = Indizierte Reibungszugkraft bei 4 angetriebenen Achsen.
- II = Indizierte Reibungszugkraft bei 3 angetriebenen Achsen.
- III = Indizierte Reibungszugkraft bei 2 angetriebenen Achsen.

keinen Wert, auch in Steigungen, die Fahrgeschwindigkeit unter 30 bis 35 km/Stde. sinken zu lassen.

Die Fahrgeschwindigkeit von 60 km/Stde. ist für schwerste Güterzüge ohne durchgehende Bremse aus Sicherheitsgründen nicht zulässig. Bis zur Einführung dieser Bremse ist die Höchstgeschwindigkeit mit 45 km/Stde. zu begrenzen.

a) Schwere Güterzuglokomotiven für Strecken mit geringer Steigung. Nach vorstehendem dürfte für absehbare Zeit eine sechssachsige Lokomotive mit etwa 100 t Dienstgewicht die Grenze für Güterzuglokomotiven bilden. Erst mit Einführung stärkerer Kupplungen werden größere Lokomotiven verwendet werden können.

Bei zweiteiligem Aufbau — entsprechend dem $C + C$ -Typ — läßt sich eine Leistung von 1600 kW auf einer solchen Lokomotive ungezwungen unterbringen.

Die Reibungszugkraft der sechs angetriebenen Achsen genügt bei einem Reibungskoeffizienten von 0,18 für eine Zugkraft am Haken von 18 t. Der Leistung von 1600 kW entspricht die Förderung eines Zuges von 1500 t auf 0‰ mit 60 km/Stde.

$Z\%$ auf Zugbrutto bezogen

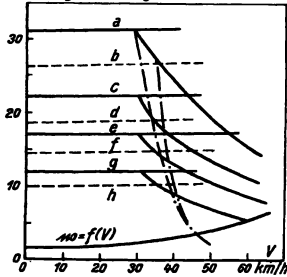


Abb. 11.

- a = Indizierte Reibungszugkraft bei 500 t Anhängelast.
- c = „ „ „ 750 t „
- e = „ „ „ 1000 t „
- g = „ „ „ 1500 t „
- b = Indizierte Zugkraft in 0‰ bei größter Hakenzugkraft und 500 t Last.
- d = Indizierte Zugkraft in 0‰ bei größter Hakenzugkraft und 750 t Last.
- f = Indizierte Zugkraft in 0‰ bei größter Hakenzugkraft und 1000 t Last.
- h = Indizierte Zugkraft in 0‰ bei größter Hakenzugkraft 1500 t Last.

Die Zugkraft ist dann der Reibungskraft bzw. der zulässigen Hakenzugkraft so nahe, das nur mehr (vgl. Abb. 11) eine freie Zugkraft für knapp 8‰ Steigung verfügbar bleibt. Die Geschwindigkeit geht dabei bei konstanter Leistung von 60 auf 36 km/Stde. zurück.

Der Geschwindigkeitsbereich ist so klein ($c_B = 1,67$), daß die Überlegenheit der Charakteristik mit $w = 1$ nicht so stark hervortritt wie bei Schnellzug- und Mittellokomotiven. Gleichwohl besteht sie auch hier, besonders für solche Güterzüge, die längere Strecken ohne Halt durchfahren.

Kommen größere Steigungen vor, so muß die Lokomotive schwächer belastet werden. 1000 t kann sie noch bis zu 12‰, 750 t bis 18‰, 500 t bis zu 29‰ ziehen¹⁾.

In diesen Fällen wird der Motor konstanter Leistung in der Ebene zu hohe Geschwindigkeiten erzwingen. Eine Regelung in der Art, wie sie für die Mittellokomotive gefordert wurde, ist daher auch hier am Platze. Die Grenze dieser Regelbarkeit erhält man z. B., wenn auch die Bedingung gestellt wird, daß $V_{\max} = 45$ km/Stde. bei 500 t Anhängelast auf 0‰ eingehalten werden soll. Den Charakteristiken, die sich dann einstellen, entsprechen die strichpunktierten Linien in Abb. 11.

b) Schwere Güterzüge im Gebirge. Auf steilen Gebirgsstrecken ist eine zweite Lokomotive als Hilfe zu verwenden, die, bis zur Einführung der durchgehenden

¹⁾ In Steigungen, wo wegen des Steigungswiderstandes der Lokomotive die Zugkraft am Haken wesentlich kleiner ist als die umgesetzte, ist die volle Ausnutzung dieser Zugkraft zulässig.

selbsttätigen Güterzugbremse, zur Sicherung gegen die gefürchteten Zugtrennungen ihren besten Platz am Zugende findet. Als solche kommt eine $C + C$ -Lokomotive der normalen Bauart in Betracht.

c) Die Mittellokomotive im Güterzugdienst. Eine Mittellokomotive, die nach den im Abschnitt 14 dargelegten Grundsätzen entworfen ist, kann, wie Abb. 10 zeigt, auch vor Güterzügen gute Dienste leisten, weil ihre Reibungsgeschwindigkeit bereits im Bereiche der geringen Güterzugsgeschwindigkeit liegt.

Auf der höchsten Regelstufe, also bei konstanter Leistung, vermag sie bei $V = 60$ km/Stde. einen Zug von 825 t auf $0^\circ/_{00}$ zu ziehen; die Reibungskraft der vier angetriebenen Achsen reicht dann noch für $11^\circ/_{00}$ aus.

15. Verschubdienst. Industrielokomotiven. Der Unterschied des Motors konstanter Leistung gegen den RS-Motor liegt vor allem darin, daß ersterer bei großer Fahrgeschwindigkeit besser durchzieht. Im Verschubdienst und auf Industriebahnen ist diese Eigenschaft wertlos; auch der Vorteil des elastischen Verhaltens bei wechselnder Steigung kommt nicht zur Geltung. Das häufige Anfahren ohne Erreichung eines Dauerzustandes schafft Verwandtschaft mit dem Straßenbahndienst. Da nur kleine Leistungen in Betracht kommen, ist die Rückwirkung auf das Kraftwerk unbedeutend. Die RS-Charakteristik genügt hier also.

16. Welche Charakteristik ist nun die beste? Vergleicht man die Anforderungen, die die einzelnen Dienstzweige des Bahnbetriebes an die Charakteristik der Antriebsmaschine stellen, unter Berücksichtigung der Bedeutung, die den anderen Erscheinungen (Erwärmung, Stromstöße) beizumessen ist, so findet man:

Der Straßenbahnbetrieb und verwandte Betriebe finden im RS-Motor das, was sie brauchen. Geht man von diesem Grenzfall der geringsten Leistung je Zugeinheit, geringsten Fahrgeschwindigkeit, der häufigsten Anfahrten und kürzesten Dauer der einzelnen Stromentnahmen, zum entgegengesetzten Grenzfall des Schnellzugdienstes, also großer Leistung je Zugeinheit, größter Fahrgeschwindigkeit, seltener Anfahrt und lange dauernder Stromentnahme über, so wird die RS-Charakteristik auf jeder weiteren Zwischenstufe immer mehr als unzulänglich erkannt und die Forderung nach größerer Elastizität des Motors dringender.

Im Grenzfall der Schnellzuglokomotive wird $c_B = 3$, $w_B = 0,8$ zu fordern sein.

B. Der Entwurf von Motoren mit bestimmter Charakteristik.

I. Angriffspunkte zur Beeinflussung der Motorcharakteristik.

17. Kollektormaschinen. Bei Kollektormaschinen besteht eine Abhängigkeit zwischen E , Φ und n^1), bei solchen, deren Erregerwicklung ganz oder zum Teil von Ankerstrom durchflossen wird, auch zwischen E , J_2 und n ; außerdem zwischen Z , Φ und J_2 . Durch zweckmäßige Gestaltung dieser Zusammenhänge kann somit auf die Charakteristik eingewirkt werden. Die Aufgabe, einen Motor mit bestimmter Charakteristik zu errechnen, nimmt dann folgende Form an, und zwar gleichermaßen bei Gleich- und Wechselstrom:

a) $A = \text{konst. oder nahezu konst.}$ Dieser Fall gilt für alle von einer Fahrleitung direkt oder über Transformator, Gleichrichter, Spalt- oder Einankerumformer,

¹⁾ E : durch Rotation erzeugte EMK.; Φ : Arbeitsfeld; J_2 : Ankerstrom, es bedeuten die Indizes: 1 Erregung, 2 Anker.

sowie von Akkumulatoren gespeiste Motoren. Dann muß ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältnis $\Phi = f(n)$ bzw. $\Phi = f(J_2)$ herbeigeführt werden (Feldsteuerung).

Es ist klar, daß durch Beeinflussung der Funktion $\Phi = f(J_2)$ ein Motor vollkommen konstanter Leistung nicht erzielt werden kann, denn bei $\Delta = \text{konst.}$ bedingt die Forderung $W = \text{konst.}$ die Folge $J_2 = \text{konst.}$ Hierzu muß $\Phi = f(n)_{J_2 = \text{konst.}}$ werden.

Bei Wechselstrommotoren könnte auch eine Einflußnahme auf $\cos \varphi = f(n)$ zur Erzielung der gewünschten Charakteristik herangezogen werden. Bei allen Wechselstrommotoren ist aber stillschweigend an einer weiteren Forderung festzuhalten: $\cos \varphi = \text{konst.} \pm 1$. Die Aufgabe darf darum nur dann als gelöst gelten, wenn die Scheinleistung immer nahezu gleich der Wirkleistung bleibt.

b) $\Phi = \text{konst.}$, $\Delta = f(J_2)$ bzw. $f(n)$. Solche Lösungen sind denkbar und werden in zahlreichen industriellen Betrieben angewendet (Leonardschaltung). Es kommen nur solche Schaltungen in Betracht, die eine verlustlose Spannungsregelung gestatten (Spannungssteuerung).

c) Endlich Kombinationen der Möglichkeiten nach a und b.

b) und c) kommen für Motoren in Betracht, die von einem auf dem Fahrzeug mitgeführten Generator gespeist werden (Diesel- und benzinelektrische Fahrzeuge, Umformerlokomotiven mit Wechselstrom-Gleichstrom-Motorgenerator). Vom Standpunkt der Erwärmung des Motors aus sind die Lösungen b) und c) minderwertig (vgl. S. 17). Für Wechselstrom-Fahrmotoren scheiden sie aus naheliegenden Gründen aus.

18. Induktionsmaschinen. Bei Induktionsmaschinen kommt nur die Beeinflussung des Rotorstromkreises in Betracht. Da diese aber zur Erreichung der hier verfolgten Ziele durch Kollektormaschinen erfolgen muß, und die Induktionsmaschine als Lokomotivmotor keine andere Daseinsberechtigung hat als die, den Kollektor zu vermeiden, wären Bestrebungen in dieser Richtung zwecklos.

II. Der Reihenschlußmotor.

19. Stellung der Aufgabe. Gang der Untersuchung. Die Praxis der Beistellung von Motoren für bestimmte Bahnanlagen wird die Aufgabe stellen, einen im allgemeinen fertig dimensionierten, einer normalen Typenreihe entnommenen Motor so auszustatten, daß seine Charakteristik die in der Projektbearbeitung als vorteilhaft ermittelten Werte von c_B und w_B erreicht.

Hierzu empfiehlt sich die Verwendung von Schaubildern, deren Koordinaten nicht unmittelbar die Werte Strom, Spannung, Feld, Zugkraft usw. darstellen, sondern das Verhältnis dieser Variablen zu zweckmäßig gewählten Vergleichs-(Höchst-)werten, die entweder wirklich auftreten (z. B. für den Ankerstrom der Wert J_{2A}) oder in einem annähernd, aber nicht vollständig erreichbaren Idealfall (z. B. für das Arbeitsfeld der gleich zu definierende Wert $\overline{\Phi}_1$). Diese Vergleichswerte werden zweckmäßig durch eine passend gewählte Längeneinheit (bei Verwendung von Millimeterpapier am besten 100 mm) dargestellt; jede Achse erhält dann nur eine Dezimalteilung, die für alle an dieser Achse erscheinenden Variablen gemeinsam gilt. Eine Ausnahme davon macht nur n bzw. c , deren Vergleichswert nicht ein Höchstwert, sondern ein Kleinstwert ist, so daß der Bereich dieser Variablen nicht von 0 bis 1, sondern von 1 aufwärts bis etwa 3 sich erstreckt. Die Koordinaten irgendeines Betriebszustandes

geben also nicht unmittelbar die Werte von J , Φ usw. an, sondern es werden, wie bereits früher w und c an Stelle von W und V bzw. n , nunmehr verwendet:

$$\text{statt } \Phi \dots \varphi = \frac{\Phi}{\varphi},$$

$$,, J_1 \dots w_1 = \frac{J_1}{J_{1A}} \text{ usw.}$$

Diese Darstellungsweise hat folgende Vorteile:

1. Sie ist unabhängig von der absoluten Größe der Rechnungswerte. Es kann also ein vorbereitetes Formular für die Ermittlungen von Motoren verschiedener Größen verwendet werden.

2. Alle Größen werden mit gleichem Genauigkeitsgrad dargestellt.

3. Proportionale Größen (z. B. Erregeramperewindungen, Erregerstrom und Erregerspannung) werden ohne weitere Festsetzung von Maßstäben durch dieselben Strecken dargestellt.

Es ist noch zu beachten, daß bei konstanter Spannung $J_2 \equiv W$, also $w = \frac{J_2}{J_{2A}}$ und daß bei Reihenschlußmotoren $J_1 = J_2$ oder, bei Shuntung, wenigstens $\equiv J_2$ und daher $w_1 = w$ ist.

20. Definition der wichtigsten Vergleichswerte. a) Für die Erregeramperewindungen AW_1 . Im Motor steht ein gewisser Raum für das Kupfer der Erregerwicklung zur Verfügung, dem bei Annahme eines idealen Kupferfüllfaktors $= 1$ und einer höchsten zulässigen Stromdichte ein Betrag $\overline{AW}_1$ entspricht, der für ein bestimmtes Motormodell als fester Vergleichswert dient. Er entspricht 100 proz. Ausnützung des Erregerwickelraumes. Wird dieser nur teilweise ausgenutzt, so gibt der Magnetausnützungsfaktor μ das Verhältnis der tatsächlich ausgeführten zur höchsten Erregerwindungszahl an. μ enthält auch den Kupferfüllfaktor C_c der Erregerwicklung, der immer < 1 und um so kleiner ist, je größer die Spannung, für die der Motor zu wickeln ist.

b) Für das Arbeitsfeld Φ . Bei Annahme eines bestimmten Nutenschnittes und eines Luftspaltes $d = 0$, sowie Wirksamkeit von $\overline{AW}_1$ entsteht ein Feld Φ , das für den Motor mit diesem Nutenschnitt einen brauchbaren Vergleichswert $\overline{\Phi}$ darstellt. Da sowohl d niemals ganz zu 0 werden als auch $\overline{AW}_1$ nie ganz erreicht werden kann, kann $\overline{\Phi}$ nie ganz erreicht werden.

c) Für den Luftspalt d ist ein brauchbarer Vergleichswert jener Luftspalt $\overline{d}$, in dem die MMK $\overline{AW}_1$ das Feld $\overline{\Phi}_1$ induzieren würde, wenn der übrige Teil des magnetischen Kreises widerstandslos wäre. $\overline{d}$ ist lediglich Vergleichs-, nicht Höchstwert, da auch Luftspaltbreiten $> \overline{d}$ ausführbar wären.

d. Für den Ankerstrom — der hier gleichzeitig Erregerstrom ist — dient J_{2A} als Vergleichswert.

e) Zweckmäßigster Vergleichswert für die Drehzahl n ist die kleinste Drehzahl n_0 , die — bei der Nennspannung — dem Feld $\overline{\Phi}$ zugeordnet ist. Wird n_0 durch ein Viertel der Längeneinheit dargestellt, so reicht eine Achsenlänge von einer Längeneinheit für $c_B = 4$ aus, ist also reichlich genügend, da c_B entsprechend dem ersten Teil höchstens 3,5 ist.

21. Luftspaltdiagramm. In Abb. 12 ist mit vorstehenden Vergleichswerten die Kurve $\mathfrak{B}$, die magnetische Charakteristik des bei $d = 0$ ganz in Eisen geschlossen gedachten Motors als Kurve $\varphi = f(\mu \cdot w_1)$ eingetragen. Man kann daraus ersehen,

Quadrates OO_1A_1A abspielen. Für den Entwurf von Formularen für praktische Ermittlungen ist dies zweckmäßig.

In das schiefwinklige System kann nun die Kurve $\mathcal{N}'$ als Darstellung der Funktion $n = f(J_2)$ bei $d = D$ eingetragen werden; sie folgt aus $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{N}$ durch den Linienzug 1, 2, 3; man sieht, daß die Leistungsabnahme bei zunehmender Geschwindigkeit tatsächlich wesentlich eingeschränkt ist (OC' gegenüber OC bei Steigerung der Geschwindigkeit auf $3 n_0$).

Diese Wirkung der Vergrößerung des Luftspaltes zugunsten besserer Elastizität des Motors erreicht aber ihre Höchstgrenze bei einem Luftspalt $d_{\max}$, bei dem die Magnetisierung des Eisens bei voller Erregung eben noch unter dem Knie der Sättigungskurve bleibt; nach Abb. 12 ist $d_{\max}$ ca. $= 1,65 \bar{d}$. Weitere Vergrößerung des Luftspaltes ändert an der Elastizität des Motors nichts mehr, weil sich dann alle Verhältnisse bei starkem und schwachem Feld mit dem gleichen Proportionalitätsfaktor ändern. Es gelten dann die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Phi &\equiv J_2, & n &\equiv \frac{A}{\Phi} \equiv \frac{A}{J_2}, \\ J_2 &\equiv \frac{A}{n}, & W &= A J_2 \equiv \frac{A^2}{n} = \frac{\text{konst.}}{V}. \end{aligned}$$

Eine Kurve nach der Gleichung

$$W = \frac{\text{konst.}}{V} \quad Z V^2 = \text{konst.}$$

stellt somit die elastischste Charakteristik dar, die sich bei RS-Motoren erzielen läßt. Daher gilt für den RS-Motor weiter:

$$w_B \leq \frac{1}{c_B}. \quad (9)$$

Ähnlich wie die Anwendung eines großen Luftspaltes wirkt eine Verminderung von μ bei kleinerem Luftspalt. Auch auf diese Weise läßt sich, wenn d und μ so gewählt werden, daß die Magnetisierung des Eisens die Sättigung nicht erreicht, die Charakteristik $w_B \equiv \frac{1}{c_B}$ erzielen. μ darf jedoch bei nicht kompensierten Motoren eine bestimmte Grenze nicht unterschreiten, die durch die Feldverzerrung und die damit zusammenhängende örtliche Erhöhung der Lamellenspannung gezogen wird. Die gleiche Grenze gilt auch für das Produkt $\mu \cdot \nu$ bei Shuntung des Motors; sie beträgt für normale 500 V-Motoren etwa $0,25 \div 0,3$ und liegt bei höheren Spannungen höher.

22. Die Ermittlung der Kurve $\mathfrak{B}$. Da ein und dasselbe Motormodell nicht immer mit dem gleichen Nutenschnitt ausgeführt wird, müßte die Kurve $\mathfrak{B}$ in jedem Falle neu gerechnet werden. Zeitraubende Rechenarbeit wird dabei durch ein nomographisches Verfahren vermieden¹⁾.

Da es sich in der Kurve $\mathfrak{B}$ nur um den magnetischen Widerstand des Eisenkreises handelt, bei Annahme widerstandslosen Luftspaltes, hat das Nomogramm die Funktion $\Phi = f(AW_J + AW_S + AW_A + AW_Z)$ darzustellen. Dabei bedeuten die Indizes von AW in dieser Reihenfolge Joch, Schenkel, Ankereisen, Zähne.

Nun werden in einem bestimmten Motormodell die nötigen magnetomotorischen Kräfte für Joch, Schenkel und Ankereisen nur vom Feld, nicht aber vom Nutenschnitt

¹⁾ Über die Grundzüge der Nomographie vgl. M. Pirani, Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik, Sammlung Götschen.

B_L ist nun bei Motoren desselben Modells ebenfalls unabhängig vom Nutenschnitt $\equiv \Phi$ und $\equiv \varphi$; v_N , v_z und t_N definieren den Nutenschnitt.

Gl. (12) eignet sich zur Darstellung in einer Doppel-Z-Tafel; als Ergebnis erscheint AW_z in linearer Skala.

An III wird der Wert $\left(\frac{B_L}{C}\right)^{6,8}$ linear aufgetragen und nach den zu den einzelnen Werten von B_L gehörenden Werten von φ beziffert. An der Diagonale IV erscheint der Wert $\left(\frac{1}{1-v_N}\right)^{6,8}$, beziffert nach v_N . Der Suchstrahl ① ergibt dann auf V als Zwischenresultat einen Punkt, der den Nenner der linken Seite von Gl. (12) darstellen würde; da der Wert dieses Nenners nicht interessiert, bleibt die Achse V unbeziffert. An der Achse VI findet sich eine lineare Skala für t_N und an VII eine nach v_z bezifferte, und nach $0,9^{6,8} \cdot 7,8 \cdot \frac{v_z - 1}{v_z^{7,8} - 1}$ lineare Skala. Der Suchstrahl ② zwischen den zum gewählten Nutenschnitt gehörenden Werten von t_N und v_z schneidet an IV einen Punkt S an, der die rechte Seite der Gl. (12) darstellt; da auch der Wert dieses Zwischenresultates für die weitere Rechnung belanglos ist, trägt IV wieder dafür keine Skala. Der Suchstrahl ③ von V über S schneidet dann an III den gesuchten Wert von AW_L ab.

Damit ist auch F_2 gefunden. Es bleibt nun noch die Addition von F_1 und F_2 ; diese wird durch den Suchstrahl ④ vollzogen, der den zuletzt an III gefundenen Punkt mit jenem Punkt von II verbindet, dessen Kote mit jener des Ausgangspunktes an III übereinstimmt. Da auch die Einzelwerte von AW_z und $AW_{(J+S+A)}$ für die weitere Betrachtung belanglos sind, sind II und III nach diesen Variablen nicht geteilt.

Als Ergebnis erscheint nun im Schnittpunkt von I und ④ jener Wert von $\mu \cdot w_1$, zu dem der Wert φ gehört, von dem an II und III ausgegangen wurde. Wiederholt man dies für mehrere Werte von φ und errichtet über den gefundenen Punkten $\mu \cdot w_1$ die jeweils zugehörigen Werte von φ als Ordinaten, so erhält man die Kurve $\mathfrak{B}^1$.

23. Errechnung einer bestimmten Charakteristik. Zunächst ist der bei starken und schwachen Strömen verschieden große Spannungsabfall zu berücksichtigen. Dies geschieht durch Einführung eines korrigierten Wertes c'_B an Stelle von c_B . Beträgt der Spannungsabfall bei $J_2 = J_{2A}$, $\delta \cdot A$, so beträgt er $w_B \delta A$ bei $J_2 = J_{2B} = w_B \cdot J_{2A}$. Es ist daher

$$c'_B = c_B \cdot \frac{E_A}{E_B} = \frac{1 - \delta}{1 - w_B \delta} c_B. \quad (13)$$

Graphisch erfolgt diese Operation mit dem Linienzug (Abb. 14): $AA_\delta = \delta, f = A_1 A_\delta$, $A_1 B'_\delta = w_B$, also $B'_\delta F' = AF = w_B \cdot \delta$. An der c -Skala an y sucht man den Punkt N, dessen Kote $= c_B$, zieht NF und dazu eine Parallele durch A_δ ; diese schneidet y in einem Punkt N' , dessen Kote c'_B ist; denn es ist $OA = 1$, daher $OA_\delta = 1 - \delta$ und $OF = 1 - w_B \delta$ und $ON' : ON = OA_\delta : OF$.

Nun kommen zwei Fälle in Betracht:

a) d wird fest angenommen, μ ist dann so zu bestimmen, daß bei Strömen, die sich verhalten wie $1 : w_B$, die Feldstärken sich wie $c'_B : 1$ verhalten.

Die Ermittlung erfolgt mittels eines Diagramms nach Abb. 14, das sich aus den Skalen für d , φ , c , μw_1 und der Kurve $\mathfrak{B}$ gemäß den bisherigen Ableitungen aufbaut.

¹⁾ Es ist klar, daß $\mathfrak{B}$ dann nicht immer durch den Punkt $\mu w_1 = 1$, $\varphi = 1$ gehen wird. Bei schmalen und seichten Nuten wird $\mathfrak{B}$ höher liegen, bei tiefen und breiten tiefer.

Durch den annähernd geradlinigen Teil von $\mathfrak{B}$ wird die Gerade t gezogen, ferner zieht man $a = AD$.

Es ist anzunehmen, daß der Betriebszustand B in das Gebiet so geringer Sättigung fallen wird, daß für diesen $\mathfrak{B}$ durch t ersetzt werden kann. Es sind also zwei ähnliche Dreiecke $OB B_0$ und $P_0 A_\mu A_0$ zu suchen, deren Seitenlängen sich verhalten wie $1 : c'_B$, deren Seiten parallel sind zu a , t und x ; wird das größere so gelegt, daß seine Spitze A_0 in $\mathfrak{B}$ liegt, so soll seine zu a parallele Seite an x eine Strecke OA_μ abschneiden, die gleich ist $OB : w_B$.

Hierzu wählt man zunächst P auf x so, daß $AP = c'_B w_B$ ist (bei dem in Abb. 14 dargestellten Beispiel also $2,5 \cdot 0,3 = 0,75$) und zieht p durch $P \parallel t$; p schneidet A in A^+ .

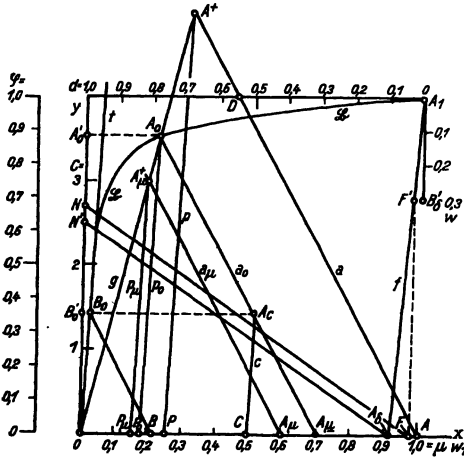


Abb. 14.

Annahmen:

$$c_B = 2,7, \quad \delta = 0,075, \quad w_B = 0,3, \quad d = 0,55 \bar{d}.$$

Es ergibt sich:

$$c'_B = 2,5, \quad c'_B \cdot w_B = 0,75, \quad \mu = 0,71.$$

dann gilt, sofern der Motor auf derselben Charakteristik bleibt, $\frac{W'_B}{W''_B} = \frac{V''_B}{V'_B}$, da V'_B und V''_B bereits in den Bereich unterhalb der Sättigung des magnetischen Kreises fallen, wo $W \equiv \frac{1}{V}$ gilt.

Andererseits ist die Leistung W''_B die im Motor umgesetzt werden muß, um auf ebener Strecke die Geschwindigkeit V''_B erreichen zu können, wobei der Fahrwiderstand von w' auf w'' zunimmt,

$$W''_B = W'_B \frac{V''_B w''}{V'_B w'}.$$

Infolge der Charakteristik steht nun nur eine Leistung $W''_B = W'_B \cdot \frac{V'_B}{V''_B}$ zur Verfügung. Der Motor muß daher bei gleichem Feld und gleicher Spannung einen $\frac{1}{\nu}$ mal größeren Ankerstrom erhalten, als die Charakteristik bestimmt, wobei

$$\nu = \frac{V'^2_B w'}{V''^2_B w''}, \quad (14)$$

d. h. der Motor muß auf 100 ν Prozent geshuntet werden. Für eine Geschwindigkeitserhöhung von 25 auf 35 km/Stde. bei $w' = 9$ und $w'' = 11^{0/00}$ ist $\nu = 0,42$.

Wird die Geschwindigkeitserhöhung durch größere Spannung erreicht, so ist zunächst jene Geschwindigkeit V^+ zu suchen, bei der auf der ursprünglichen Charakteristik der Fahrwiderstand w'' überwunden werden kann; da auch hier das ungesättigte Gebiet und daher die Beziehung $w' V'^2_B = w'' V^{+2}$ in Frage kommt, ist

$$V^+ = V'_B \sqrt{\frac{w'}{w''}}.$$

Die Spannung Δ'' auf der Überlandstrecke muß sich dann zur Spannung Δ' auf der Stadtstrecke verhalten wie V''_B zu V^+ , also

$$\frac{\Delta''}{\Delta'} = \frac{V''_B}{V'_B} \sqrt{\frac{w'}{w''}}. \quad (15)$$

$\frac{\Delta''}{\Delta'}$ beträgt 1,55 bei Geschwindigkeitserhöhung von 25 auf 35 km/Stde.

III. Compoundmotoren.

24. Schaltung und Wirkungsweise. Der gewöhnliche Compoundmotor¹⁾ besitzt eine Reihen- und eine Nebenschlußwicklung, die beide im gleichen Sinne magnetisieren (Abb. 15). Sein Verhalten, das je nach dem Anteil der beiden Wicklungen näher zum Reihenschluß- oder Nebenschlußverhalten hinneigt, macht ihn für Bahnzwecke nur schlecht verwendbar.

Eine Maschine mit Gegencompoundwicklung (Abb. 16) besitzt als arbeitende Erregerwicklung eine Nebenschlußwicklung und eine entgegengesetzt wirkende Reihenschlußwicklung. Als Generator wird die Maschine dort verwendet, wo sie zum Schutz gegen Überlastung bei starken Stromstößen großen Spannungsabfall haben soll. Als Motor wäre eine solche Maschine, deren Feld durch zunehmenden Strom geschwächt wird, mechanisch instabil und daher unverwendbar.

¹⁾ In den folgenden Schaltbildern ist die Systematik festgehalten, daß arbeitende Erregerwicklungen oberhalb, entmagnetisierende unterhalb des Ankers gezeichnet sind.

Aussichtsreich ist aber für den Bahnbetrieb ein Motor, bei dem die Reihenschlußwicklung arbeitet, während eine schwache Nebenschlußwicklung entmagnetisiert (Abb. 17). Man kann diesen Motor als „verkehrten Gegenkomoundmotor“ (kurz: VGK-Motor) bezeichnen.

Die Wirkungsweise des Motors läßt sich folgendermaßen kennzeichnen:

Ein Teil der MMK der Hauptstromwicklung I' muß immer dazu verwendet werden, um die entgegengewirkende MMK der NS-Wicklung I'' zu überwinden. Dem-

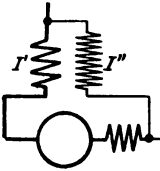


Abb. 15.

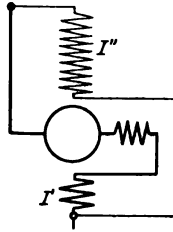


Abb. 16.

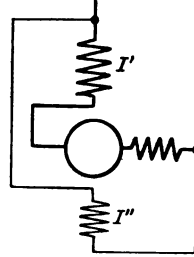


Abb. 17.

gemäß kann der Hauptstrom J in die Teile J_μ und J_γ zerlegt werden. J_γ hebt die Gegen-MMK auf, J_μ stellt den tatsächlich wirkenden Magnetisierungsstrom dar. Da die Gegen-MMK mit Δ konstant ist, ist auch J_γ konstant, während J_μ wie bei einem RS-Motor veränderlich ist.

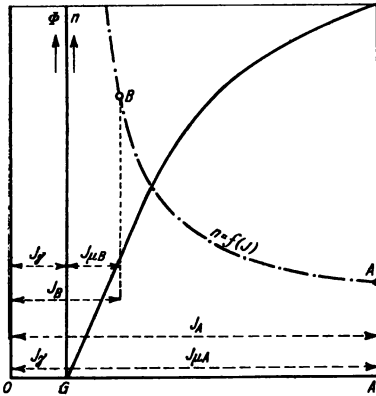


Abb. 18.

Der VGK-Motor verhält sich daher wie ein RS-Motor, dessen Anker außer dem Magnetisierungsstrom noch ein konstanter Strom zugeführt wird (vgl. Abb. 18). Bei großer Geschwindigkeit, also schwachem Feld und kleinem J_μ macht das unverändert gebliebene J_γ einen viel größeren Teil des Gesamtstromes aus, als bei geringer Geschwindigkeit. Es tritt somit dieselbe Wirkung ein wie bei einem RS-Motor, der bei zunehmender Fahrgeschwindigkeit stetig (unendlich feinstufig) immer mehr geshuntet wird.

Die Nebenschlußwicklung erfordert verhältnismäßig viel Raum. Da sie während der ganzen Einschaltdauer konstanten Strom führt, kann sie nur mit etwa 60% der Strom-

dichte belastet werden, die in der Hauptstromwicklung beim Anfahren vorübergehend zulässig ist. Außerdem ist ihr Kupferfüllfaktor wesentlich geringer, wegen des größeren Raumbedarfs ihrer Isolation. Bezeichnet daher AW_γ die Amperewindungen der Gegenwicklung und AW_λ die Amperewindungen der Hauptstromwicklung beim Anfahrstrom J_{2A} , ist ferner $\gamma = \frac{AW_\gamma}{AW_1}$ und $\lambda = \frac{AW_\lambda}{AW_1}$, so kann sein

$$\lambda = C_c - 3\gamma, \quad \mu_A = C_c - 4\gamma. \quad (16)$$

Magnetisierender Anteil μ_A der Hauptstromwicklung im Anfangszustand ist $\lambda - \gamma$, im Beharrungszustand $\mu_B = w_B \cdot \lambda - \gamma$.

Im sättigungsfreien Motor wäre dann:

$$c'_B = \frac{\lambda - \gamma}{w_B \lambda - \gamma}, \quad w_B \lambda = \frac{\lambda - \gamma}{c'_B} + \gamma,$$

$$w_B = \frac{\lambda - \gamma + c'_B \gamma}{c'_B \lambda} = \frac{\lambda + \gamma(c'_B - 1)}{c'_B \lambda} = \frac{1}{c'_B} + \frac{\gamma}{\lambda} \left(1 - \frac{1}{c'_B}\right).$$

Setzt man aus (16) ein, so wird

$$w_B = \frac{1}{c'_B} + \frac{\gamma}{C_c - 3\gamma} \left(1 - \frac{1}{c'_B}\right), \quad (17)$$

kann also $> \frac{1}{c'_B}$ sein.

25. Zur Errechnung eines Motors mit bestimmter Charakteristik wird zuerst aus Gl. (17) jener Wert von γ bestimmt, mit dem bei ungesättigtem Motor die anzustrebenden Werte von c'_B und w_B erreicht werden. γ ist dann etwas größer zu wählen, um den Motor bis zu genügender Sättigung magnetisieren zu können. Zur Berechnung dieses Mindestwertes von γ aus Gl. (17) eignet sich das Nomogramm Abb. 19, in dem an Achse I die Größen $\frac{1}{c'_B}$ und $1 - \frac{1}{c'_B}$, beziffert nach c'_B , erscheinen; die Z-Tafel I, II, III ergibt an III das Produkt $\frac{\gamma}{C_c - 3\gamma} \left(1 - \frac{1}{c'_B}\right)$, die Summentafel I, III, IV an IV w_B ; die Diagonale II ist nach $\frac{\gamma}{C_c - 3\gamma}$ geteilt und nach γ beziffert, wobei für C_c ein fester Wert 0,8 angenommen ist. Ein einziger Suchstrahl von c'_B an I über w_B an IV schneidet an II den Wert ab, der als untere Grenze von γ in Frage kommt. Die Achse III hat nur für die Ableitung des Nomogramms Bedeutung und braucht nicht ausgezogen zu werden.

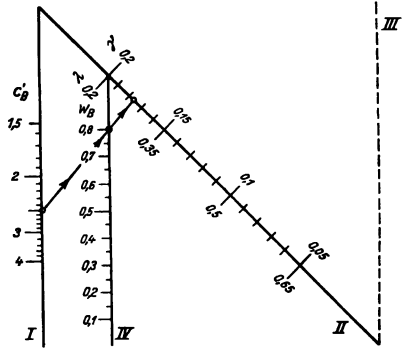


Abb. 19.

μ ist nach Gl. (16) durch γ so eng begrenzt, daß man es, zumal im Hinblick auf die im nächsten Punkt zu behandelnde Feldschwächung nicht kleiner als nötig wählen wird. Durch die Wahl von γ ist dann auch λ und μ festgelegt und demgemäß an II in Abb. 19 kotiert. Es ist nun nur noch der Luftspalt d zu suchen. Dies erfolgt mittels eines ähnlichen Diagramms wie beim RS-Motor (Abb. 20).

Man wählt A_λ auf x so, daß $OA_\lambda = \lambda$, ferner A_γ , so daß $A_\lambda A_\gamma = \gamma$, endlich P , so daß $A_\gamma P = c'_B(w_B \lambda - \gamma)$. p durch $P \parallel t$ schneidet $\mathfrak{B}$ in A_c ; $a_\gamma = A_o A_\gamma$; endlich schneidet a durch $A \parallel a_\gamma$ an der d -Skala in D den Wert d ab. Macht man $CA_\gamma = w_B \lambda - \gamma$ und zieht man c durch $C \parallel t$, so ist $\frac{A_\lambda C}{A_\lambda O} = w_B$ das Verhältnis der Ströme $J_{2A} : J_{2B}$, und infolge der Ähnlichkeit der Dreiecke $A_\gamma A_c C$ und $A_\gamma A_o P$ das Verhältnis der Feldstärken $\frac{\Phi_A}{\Phi_B} = \frac{A_o A'_o}{A_c A'_c} = c'_B$, wodurch das Ziel der Konstruktion erreicht ist.

26. Die äquivalente Feldschwächung. Im Anker fließt ein Strom $J_a = w J_{2A}$, während aus I' und I'' ein scheinbarer Erregerstrom $= J_{2A}(w\lambda - \gamma)$ resultiert. Das

entspricht der Wirkung einer Feldschwächung $\mu \nu$ bei einem RS-Motor, für die gilt:

$$\mu \nu = \frac{w \lambda - \gamma}{w} = \lambda - \frac{\gamma}{w}. \quad (18)$$

In dem in Abb. 20 vorgeführten Beispiel beträgt dieser Wert im Betriebszustand B nur mehr 0,225, liegt also meist schon unter der für den unkompensierten Motor zulässigen Mindestgrenze.

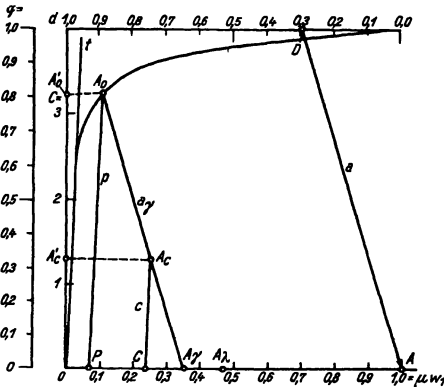


Abb. 20.

Annahmen: $C_e = 0,85$, $\gamma = 0,125$, $\lambda = 0,475$,

$\mu = 0,35$, $c'_B = 2,5$, $w_B = 0,5$.

$w_B \lambda - \gamma = 0,1125$, $c'_B(w_B \lambda - \gamma) = 0,281$.

Luftspaltes wird nur ein $\Phi_A = 0,81 \bar{\Phi}$ erreicht), endlich die im Bahnbetrieb unzulängliche und auch die Hauptstromwicklung gefährdende Isolationssicherheit der Nebenschlußwicklung. Es muß daher eine bessere Lösung gesucht werden, und eine solche ist:

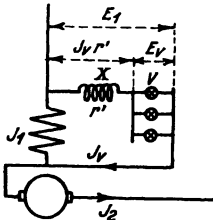


Abb. 21.

27. Die Shuntung mit Variatoren. Dieselbe Wirkung, wie durch Aufhebung einer von J_2 unabhängigen konstanten Zahl von AW_1 durch eine konstant erregte Gegenwicklung wird erreicht, wenn der Erregerwicklung ein von J_2 unabhängig konstanter Strom über einen Nebenschluß entzogen wird, der hierzu Variatoren (bis zur Rotglut belastete Eisendrahtwiderstände in H_2 -Atmosphäre) enthält. Zum Schutz der Variatoren vor Überlastung bei Schaltvorgängen ist ein induktiver Widerstand X von genügend großer Reaktanz vor die Variatoren zu schalten. Es sei $\nu_A = (1 - \nu_A)$ der Teil des Stromes J_{2A} , der über die Variatoren abgezweigt wird. Dann erhält die Erregerwicklung im Betriebszustand A einen Strom

$$J_{1A} = \nu_A J_{2A}.$$

Da die Erregerwicklung daher etwas mehr und für einen im Verhältnis $\nu_A : 1$ schwächeren Strom bemessene Windungen erhält, wird der Wickelraum zwar nicht ganz so gut wie bei RS-Motoren, mindestens aber mit $0,95 C_e$ ausgenützt werden können (Abb. 21).

Die Errechnung eines Motors für eine Charakteristik mit bestimmtem c_B und w_B schlägt folgenden Weg ein:

Der Motor wird zunächst ohne andere Rücksicht als auf beste Materialausnutzung bemessen, wobei für die Erregerwicklung mit einer Ausnutzung $\mu = 0,95 C_e$ gerechnet wird.

Für den Luftspalt ist ein normaler Wert zu wählen.

Dadurch liegt die Charakteristik des ungesunteten Motors fest. Andererseits kann der qualitative Verlauf der Charakteristik des Nebenschlusses auch nicht beeinflusst werden. Man hat es aber noch in der Hand, durch Wahl von ν bzw. ϱ , also des Prozentsatzes des über den Shunt geführten Stromes, die Charakteristik zu beeinflussen. In Abb. 22 dient das Diagramm xOy der Ermittlung des Wertes von w_{1B} , der sich im Motor mit den gewählten Werten von μ und d bei dem programmgemäßen c'_B einstellt. Hierzu wird zunächst c'_B aus c_B mit demselben Linienzug wie in Abb. 14 ermittelt. Dann Φ_B aus Φ_A und c'_B : durch die vorweg getroffene Wahl von d und μ liegt Φ_A fest = der Ordinate von A_g ; man zieht $n = N'A_g$ und $q = OA_g$. n_1 durch den Punkt $c = 1$ der c -Skala $\parallel n$; n_1 schneidet q in N_q , dessen Ordinate sich zu Φ_A verhält wie $1:c'_B$, also das gesuchte Φ_B darstellt. Endlich w_{1B} aus Φ_B und μ : B_g ist der Punkt von $\mathfrak{B}$, dessen Ordinate $= \Phi_B$; b aus $B \parallel a$ schneidet x in B . OB stellt den für das Zustandekommen von Φ_B nötigen Wert $\mu \cdot w_1$ dar; es ist $OB:OA_\mu = w_1$. Gesucht ist nun aber ein Punkt W , für den $OW:OA = w_1$ ist, so daß W an der Dezimalskala von x unmittelbar w_1 angibt. Es verhält sich dann $OW:OB = OA:OA_\mu$, daher macht man $OX = AA_\mu$, zieht x_μ durch $X \parallel x$, projiziert B orthogonal auf x_μ und diesen Punkt aus $c = 4$ zentral auf x , um W und dadurch w_1 zu erhalten. Dies ist in Abb. 22 für zwei Werte von d durchgeführt.

Abb. 22.

Annahmen: $c_B = 2,6$, $\delta = 0,075$, $w_B = 0,5$, $d = 0,4 \bar{d}$, $\mu = 0,8$. Es ergibt sich: $c'_B = 2,5$, $w_{1B} = 0,225$, $w_{VB} = 0,88$, $\nu_A = \frac{0,88 - 0,5}{0,88 - 0,225} = 0,58$.

Mit $d = 0,55 \bar{d}$ gelten die gestrichelten Linien und es ist

Anschließend an das bisher entwickelte Diagramm wird die elektrische Charakteristik des Nebenschlusses, also $J_V = f(E_1)$ aufgetragen; um die Darstellung nicht zu verwirren, wird J_V in der negativen y -Richtung aufgetragen. Als Vergleichswert für J_V dient J_{VA} . Die Gerade g stellt den zu J_V propor-

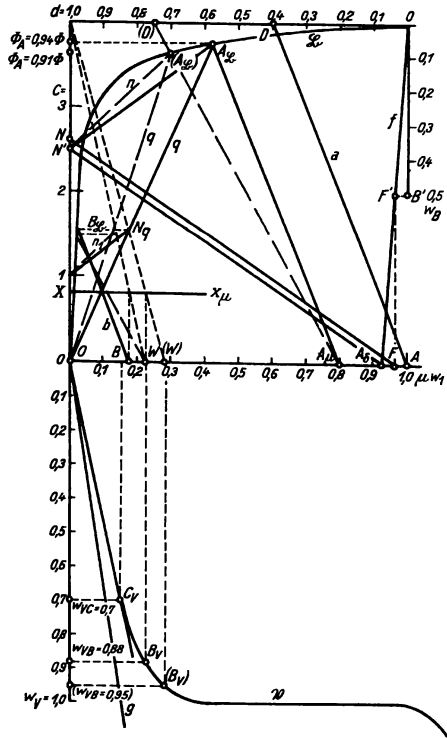


Abb. 22.

Annahmen: $c_B = 2,6$, $\delta = 0,075$, $w_B = 0,5$,
 $d = 0,4 \bar{d}$, $\mu = 0,8$. Es ergibt sich: $c'_B = 2,5$,
 $w_{1B} = 0,225$, $w_{VB} = 0,88$, $v_A = \frac{0,88 - 0,5}{0,88 - 0,225} = 0,58$.

Mit $d = 0,55 \bar{d}$ gelten die gestrichelten Linien und es ist
 $w_{1B} = 0,28$, $w_{7B} = 0,95$, $v_A = \frac{0,95 - 0,5}{0,95 - 0,28} = 0,67$.

Ferner ist bei $d = 0,40 \bar{d}$,

$$r_B = \frac{0,225}{0,5} = 0,45, \quad r_C = \frac{0,15}{0,15 + 0,7\left(\frac{1}{0,58} - 1\right)} = 0,23,$$

bei $d = 0,55 \bar{d}$,

$$r_B = \frac{0,28}{0,5} = 0,56, \quad r_C = \frac{0,15}{0,15 + 0,7\left(\frac{1}{0,67} - 1\right)} = 0,31.$$

tionalen Ohmschen Spannungsabfall der Reaktanz X dar, von g aus werden die Spannungen am Variator angetragen. $\mathfrak{B}$ stellt dann die Charakteristik des ganzen Variatorzweiges dar. Bei starken Spannungsunterschieden über 1 : 4 kann auch der Variator den Strom nicht konstant halten; es stellt sich dann ein Strom $J_V = w_V J_{VA}$ ein, wobei w_V wieder an der J_V -Achse erscheint. Insbesondere zu einer Spannung $E_{1B} = w_{1B} \cdot E_{1A}$ gehört $J_{VB} = w_{VB} J_{VA}$.

Um nun eine bestimmte Charakteristik zu erhalten (deren c'_B bereits berücksichtigt ist), muß der angestrebte Wert von w_B aus den Strömen J_1 und J_V entstehen. Es ist

$$\begin{aligned} J_{2A} &= J_{1A} + J_{VA} = \nu_A J_{2A} + (1 - \nu_A) J_{2A}, \\ J_{2B} &= J_{1B} + J_{VB} = \nu_A w_{1B} J_{2A} + (1 - \nu_A) w_{VB} \cdot J_{2A}. \end{aligned}$$

Daher ist

$$w_B = \nu_A \cdot w_{1B} + (1 - \nu_A) w_{VB}.$$

Daraus ist nun zu errechnen:

$$\begin{aligned} \nu_A (w_{1B} - w_{VB}) &= w_B - w_{VB}, \\ \nu_A &= \frac{w_{VB} - w_B}{w_{VB} - w_{1B}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Auch hier nimmt ν mit zunehmender Drehzahl ab. Es ist

$$\nu_B = \frac{w_{1B}}{w_B}, \quad (20)$$

Liegt dieser Wert unter der für den unkompensierten Motor gültigen Mindestgrenze, so ist der Luftspalt zu vergrößern, wodurch w_{1B} größer wird.

Abb. 22 zeigt einen bemerkenswerten Unterschied gegen die VGK-Schaltung. Dort nimmt ν bei steigender Drehzahl bis auf 0 ab. Bei der Variatorenschaltung aber wird J_V mit J_1 gleichzeitig zu 0, und im Bereich O bis C ist $J_V \equiv J_1$; ν sinkt daher hier auch bei Überschreitung von c_B nicht unter einen endlichen Wert ν_C , der gleich ist

$$\nu_C = \frac{J_{1C}}{J_{2C}} = \frac{w_{1C}}{w_{1C} + \left(\frac{1}{\nu_A} - 1\right) w_{VC}}. \quad (21)$$

Es besteht daher hier bedeutend größere Sicherheit gegen das Auftreten unzulässiger Feldverzerrung als beim VGK-Motor.

Zusammenfassend ist die Überlegenheit der Variatorenschaltung über die VGK-Schaltung gewährleistet durch:

1. Bessere Ausnützung des Erregerwickelraumes und daher des Eisens ($\Phi_A = 0,91$ bzw. $0,94 \bar{\Phi}$ gegen $0,81 \bar{\Phi}$ beim VGK-Motor gleicher Charakteristik).
2. Größere Betriebssicherheit. Durchschläge der Nebenschlußwicklung gefährden auch die Hauptschlußwicklung; dagegen bleibt bei Schäden am Variatorenschunt der Motor unverletzt und kann mit seiner RS-Charakteristik weiter betrieben werden. Beschädigte Variatoren können leicht ausgewechselt werden.
3. Beseitigung der Gefahr unzulässiger Feldverzerrung. Dies kommt besonders bei Hochspannungsmotoren mit von vornherein großer Lamellenspannung zur Geltung.

IV. Grundlagen für den Entwurf von Schaltungen mit Feldsteuerung.

28. Ableitung der Grundform. Die VGK-Schaltung und die Shuntung mit Variatoren boten ein Mittel, für Stadtschnellbahnen, Überlandbahnen und verwandte Betriebe elastischere Motoren als die gewöhnlichen RS-Motoren beizustellen. Die Forderungen, die in den Punkten 12ff. für Vollbahnlokomotiven als angemessen erkannt wurden, nämlich bei $c_B = 2,5$ bis $3,5$, $w_B = 0,7$ bis $0,8$ zu erzielen, lassen sich auf diese Weise aber nicht erfüllen. Das Nomogramm Abb. 19 zeigt, daß die VGK-Schaltung dazu ein $\gamma = 0,176$ und $\lambda = 0,27$ erfordern würde, wobei der Erregerwickelraum so schlecht ausgenützt wäre, daß selbst bei stärkster Erregung nur $0,094 \overline{AW_1}$ wirksam blieben. Andererseits müßte bei Variatorenschaltung v_A nach dem Diagramm Abb. 22 und Gl. (19) auch nur etwa mit $0,08$ ausgeführt werden. Wenn dabei auch die Möglichkeit besteht, den ganzen Erregerwickelraum mit aktiven Windungen zu besetzen, so wird dafür ein anderer Nachteil eintreten: Der Spannungsabfall in der Erregerwicklung wird dabei im Verhältnis $1 : v_A$ zunehmen, hier also etwa 12 mal so groß werden als normal, und dadurch den Wirkungsgrad des Motors auf etwa 50% herabdrücken. Es muß daher ein neuer Weg gesucht werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind Regelsätze denkbar, die außer dem Fahrmotor (in den folgenden Schaltbildern: M) noch eine Hilfsmaschine (H) besitzen, die, mit dem Hauptmotor mechanisch gekuppelt, eine von V abhängige Spannung erzeugt. Diese Spannung muß dann in solcher Weise auf die Erregerwicklung von M zur Wirkung gebracht werden, daß innerhalb eines genügend großen c , $w \doteq 0,8$ ist.

Vielfach besteht gegen diese Art der Lösung noch eine Abneigung, die heute aber gewiß nicht mehr zeitgemäß ist.

Eine Maschine der hier in Betracht kommenden kleinen und mittleren Typen war vielleicht vor 40 Jahren ein schwacher Punkt der Anlage, hat jedoch seither vollkommene Betriebssicherheit erworben und ist in dieser Hinsicht gewiß besser als ein Dutzend Schütze mit hundert Verriegelungskontakten, die man bedenkenlos anwendet. Man darf auch nicht vergessen, daß unsere ganze Stromversorgung von solchen Maschinen abhängt, denn jede Synchronmaschine ist auf klagloses Arbeiten ihrer Erregermaschine angewiesen. Die Erfahrung bestätigt aber, daß viel mehr Störungen von den Hauptmaschinen ausgehen als von den Erregermaschinen — noch mehr Störungen als an Maschinen überhaupt gibt es aber an Schaltapparaten. Es ist daher voll berechtigt, auf Lokomotiven großer Leistung Erregermaschinen für die Motorenanlage anzuwenden, wenn dadurch die Schaltanlage einfacher und damit betriebssicherer gestaltet werden kann.

Schaltungen dieser Art sind im D.R.P. 272 566 von Heymann angegeben. Es ist dort die in Abb. 23 dargestellte Anordnung beschrieben, wobei M , der Fahrmotor, ein Nebenschlußmotor ist, in dessen Erregerkreis eine mit M mechanisch gekuppelte Hilfsmaschine H geschaltet ist, die eine mit der Drehzahl n von M zunehmende Gegenspannung $E' = f(n)$ zur Erregerspannung von M erzeugt. Dadurch wird das Feld von M bei zunehmender Drehzahl geschwächt. Es kommt nun darauf an, diese Feldschwächung in solche quantitative Abhängigkeit von n und J_2 zu bringen, daß die gewünschten Werte von c_B und w_B erreicht werden. Dafür ist entscheidend, wie H erregt wird; Abb. 23 enthält darüber noch keine Festsetzung.

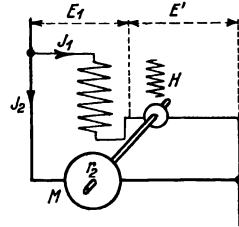


Abb. 23.

Das erwähnte Patent zählt eine Menge von Möglichkeiten für die Erregung von H auf, darunter auch geradezu zweckwidrige, ohne die geeigneten auszuwählen.

Hierzu müßte zunächst die notwendige Form der Gesetzmäßigkeit $E' = f(n)$ ermittelt werden. Vorher soll jedoch noch festgestellt werden, mit welchem Grade von Genauigkeit diese Funktion $E' = f(n)$ erfüllt werden muß und bis zu welchem Maße bloße Annäherung genügt. Dabei zeigt sich, daß der bisher entwickelte Gedankengang noch einer wichtigen Ergänzung bedarf.

29. Die Kompoundierung der Hilfsmaschine durch den Strom des Fahrmotors. Es ist:

$$\Delta - E - J_2 r_2 = 0,$$

$$J_2 = \frac{\Delta - E}{r_2}.$$

E ist durch die Wirkung von H und durch n zwangsläufig festgelegt, Δ wird dem Motor vom Fahrdrat aus aufgezungen. J_2 stellte sich so ein, daß $J_2 r_2$ die zwischen Δ und E verbleibende Differenz ausfüllt. Da diese nur einen geringen Teil, etwa 3%, von Δ beträgt, folgt, daß geringe Abweichungen von Δ oder E von den rechnermäßig geforderten Werten Veränderungen von J_2 um Hunderte von Prozenten zur Folge

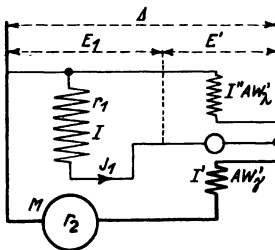


Abb. 24.

haben. Solche Abweichungen treten ein, wenn die Funktion f nicht mathematisch genau erfüllt wird — bei den magnetischen Ungleichmäßigkeiten des Materials besteht diesbezüglich keine volle Sicherheit — und bei Spannungsschwankungen. Von gesetzmäßiger Stromaufnahme kann unter solchen Umständen keine Rede sein. Die Schaltung ist unstabil.

Die Unstabilität kann beseitigt werden, wenn die Hilfsmaschine eine kräftige Gegenkompoundierung durch den Ankerstrom des Fahrmotors erhält. Jedes Steigen von J_2 hat dann ein Sinken von E' zur Folge

und wird daher von der Hilfsmaschine damit beantwortet, daß sie die Erregung von M in einer Weise ändert, die der eingeleiteten Änderung von J_2 entgegenwirkt. Je stärker diese Kompoundierung, desto näher wird die neue Gleichgewichtslage der alten sein, desto besser wird also die Konstanz von J_2 trotz allen möglichen Störungen gewahrt. Diese Überlegung weist den Weg zu vollwertigen Schaltungen für Feldsteuerung.

Die quantitative Berechnung zeigt dann, daß der Einfluß dieser Kompoundierung so weit überwiegt, daß der Antrieb der Hilfsmaschine in Abhängigkeit von V eine untergeordnete Rolle spielt, für die Regelfähigkeit sogar nachteilig wirkt. Demgemäß ist im folgenden immer konstante Drehzahl der Hilfsmaschinen angenommen, die auf der Lokomotive ohne Schwierigkeit von einem der Hilfsbetriebe (z. B. dem Lüftermotor) abgeleitet werden kann.

V. Schaltungen für Feldsteuerung.

30. Die nächste Weiterbildung der Grundtype im Sinne dieser Erkenntnis zeigt Abb. 24. H wird konstant angetrieben und erhält die Erregerwicklungen I' , in der J_2 , und I'' , in der konstanter Strom fließt.

Die Wicklungen I' und II'' sind so zu bemessen, daß bei $J_2 = J_{2A}$, $E' = 0$ ist, also die ganze Spannung Δ als Erregerspannung für M wirkt, und M voll (auf Φ_A) erregt. Bei Abnahme von J_2 auf $w_B \cdot J_{2A} = J_{2B}$ muß nun E' so stark zunehmen, daß $\Delta - E'$ als Erregerspannung von M nur mehr ein Feld $\Phi_B = \frac{\Phi_A}{c_B}$ erzeugt. I'' wirkt dabei im Sinne einer Magnetisierung von H , I' entgegengesetzt; im Betriebszustand A heben sich die MMKe beider Wicklungen gerade zu Null auf.

Das Verhalten der Schaltung kann dann an einem Doppeldiagramm xOy , $x'O'y'$ untersucht werden (Abb. 25).

xOy enthält dieselben Linien wie das Diagramm xOy in Abb. 22 und ergibt den Wert

$$w_{1B} = \frac{J_{1B}}{J_{1A}} = \frac{E_{1B}}{E_{1A}},$$

der sich einstellen muß, damit

$$\Phi_{1B} = \frac{1}{c_B} \Phi_{1A}.$$

Als Vergleichswert für E_1 dient Δ ; an der Dezimalteilung von x erscheint dabei jetzt auch E_1 , wobei Δ durch die Längeneinheit dargestellt wird.

Das Diagramm $x'O'y'$ zeigt die elektromagnetische Charakteristik von H in der im Punkt 20 und 21 entwickelten Darstellungsweise mit folgenden Abweichungen:

Infolge der konstanten Drehzahl von H ist $E' \equiv \Phi'$ (' bezeichnet die Zuweisung einer der Größen Φ , E , AW_1 usw. an H), also ist $\mathfrak{B}'$ auch die Darstellung von $E' = f(AW'_\mu)$, wobei AW'_μ die in I' und II'' insgesamt wirksamen Erreger- AW bezeichnet. Als Vergleichswert $\bar{E}'$ dient wieder Δ , als $\bar{\Phi}'$ jenes Feld, mit dem E' bei der konstanten Drehzahl n' den Wert Δ erreicht, als $\bar{AW}'$ jene Zahl von AW , die in luftspaltloser H den Flux $\bar{\Phi}'$ erzeugt. Da $E_1 = \Delta - E'$, ist das Diagramm so gelegt, daß $y' \parallel -x$; die Dezimalteilung dieser Achsen gibt daher für jeden Betriebszustand E_1 , E' und Φ' an. Der Ordner vom Punkt W schneidet daher an $\mathfrak{B}'$ in $B_\mathfrak{B}$ den Wert Φ'_B ab, die unter der Luftspaltneigung von $B_\mathfrak{B}$ aus gezogene b' an x' in B' den Wert $AW'_{\mu B}$ ($AW'_{\mu A}$ und Φ'_A sind $= 0$).

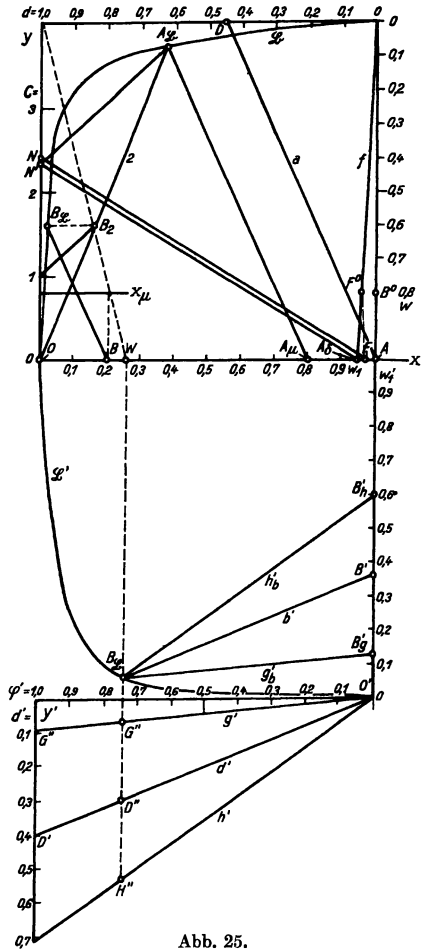


Abb. 25.

Annahmen: $c_B = 2,4$, $w_B = 0,8$,
 $d = 0,45 d$, $\mu = 0,8$, $\delta = 0,05$.

Es folgt: $c'_B = 2,36$, $w_{1B} = 0,26$,
 $AW'_{\mu B} = 0,36 \bar{AW}'$.

Nun ist $AW'_\mu = AW'_\lambda - AW'_\gamma$, wenn AW'_λ die AW von I'' und AW'_γ die entgegenwirkenden von I' sind. AW'_λ ist konstant, $AW'_\gamma \equiv J_2 \equiv w$. Es ist also dann

$$AW'_\lambda = AW'_{\gamma A}; \quad AW'_{\mu B} = AW'_{\gamma A} - w_B AW'_{\gamma A}, \quad AW'_{\gamma A} = AW'_{\mu B} \cdot \frac{1}{1 - w_B}. \quad (21a)$$

Gemäß Gl. (21a) muß H in I' und I'' zusammen $\frac{2}{1 - w_B}$, bei $w_B = 0,8$ also 10 mal soviel AW erhalten, als zu ihrer Erregung auf ihre höchste Betriebsspannung E'_B nötig wäre. Das bedingt eine abnormale Konstruktion für H , und obwohl der Materialaufwand für die Erregerwicklungen der an sich kleinen Maschine H nicht bedenklich wäre, so ist dies doch ein Schönheitsfehler der Anordnung, der womöglich vermieden werden sollte.

31. Schaltungen mit vermindertem Bedarf an Wickelraum. Dies gelingt bei Anwendung einer dritten Erregerwicklung I''' , deren MMK sich gleichsinnig mit jener von I' ändert.

a) I''' liegt an der Spannung von H (Abb. 26). Ist AW'_δ die AW -Zahl von I''' , so ist hier $AW'_\delta \equiv E'$, also im Betriebszustand A klein und im Zustand B groß;

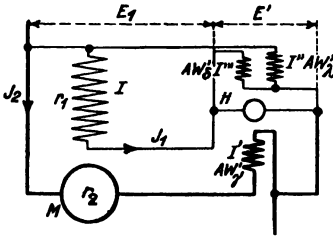


Abb. 26.

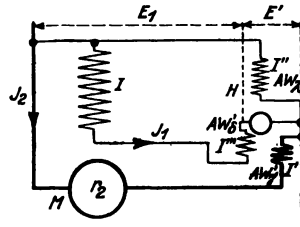


Abb. 27.

I''' ist daher hier als magnetisierende Wicklung gleichsinnig mit I'' zu schalten. Ferner ist:

$$AW'_\mu = AW'_\delta + AW'_\lambda - AW'_\gamma. \quad (22)$$

In Abb. 25 zeigt eine Gerade g' die Wirkung von AW'_δ , die so aufgefaßt werden kann, daß ein Teil der AW'_L , nämlich $D''G''$, durch I''' gedeckt wird, so daß die Differenz $AW'_\lambda - AW'_\gamma$ nun nur für den Rest $G''B''$ aufkommen muß. Als neue Luftspaltneigung ist daher jetzt die Richtung von g' einzusetzen, und $(AW'_\lambda - AW'_\gamma)$ vermindert sich im Verhältnis $\frac{O'B'_g}{O'B'}$.

b) I''' wird von J_1 durchflossen (Abb. 27). Ihre Wirkung ist dann bei $J_1 = J_{1A}$ groß und nimmt gegen J_{1B} proportional J_1 bzw. E_1 ab. I''' muß daher hier als Gegenwicklung geschaltet werden. Es ist:

$$AW'_\mu = AW'_\lambda - AW'_\gamma - AW'_\delta. \quad (23)$$

AW'_λ sei zerlegt gedacht in einen Teil $AW'_{\lambda o} = AW'_\lambda - AW'_{\delta A}$ und einen Teil $AW'_{\lambda 1} = AW'_{\delta A}$. Dann gibt $AW'_{\lambda 1} - AW'_\delta$ eine Größe AW'_ζ und es ist

$$AW'_\mu = AW'_{\lambda o} + AW'_\zeta - AW'_\gamma,$$

$$AW'_\zeta = AW'_{\delta A} - AW'_\delta.$$

Da $AW'_\delta \equiv J_1$ ist, ist $AW'_\zeta \equiv J_{1A} - J_1 \equiv A - E_1 \equiv E'$; AW'_ζ hat also daher die

gleichen Eigenschaften wie AW'_3 in Schaltung Abb. 26; ihre Wirkung wird im Diagramm Abb. 25 durch die gleichen Geraden g' und g'_b dargestellt. Auch die Ersparnis an Wickelraum ist die gleiche wie dort.

Für die Bemessung von I''' gilt in beiden Fällen als Grenze, daß I''' für Selbst-erregung von H noch zu schwach bleiben muß, damit H ganz den Änderungen von J_2 und I' folgt und keinen eigenen Willen bekundet.

32. Schaltungen mit Drehzahlbegrenzung. Die Schaltungen Abb. 26 und 27 können dahin ausgestaltet werden, daß M in einem weit begrenzten Drehzahlbereich (ca. 1 : 2,5 bis 1 : 3) hohes w (ca. 0,8) besitzt, darüber hinaus aber sehr stark an Leistung abfällt und beim Überschreiten einer gewissen Grenzdrehzahl zum Generator wird, wie ein Nebenschlußmotor. Eine solche Charakteristik in Z - und W -Form ist in Abb. 28 dargestellt. Die Forderung nach solchen Charakteristiken ist im Bahnbetrieb bisher nicht erhoben worden. Ihr Hauptvorteil ist, daß der Motor auch ohne Aufsicht vor Durchgehen gesichert ist. Dadurch wird diesen Schaltungen ein Anwendungsgebiet eröffnet, für das die hochelastischen Charakteristiken hervorragend geeignet wären, das ihnen aber durch die Gefahr des Durchgehens verschlossen ist: Schwungradantriebe.

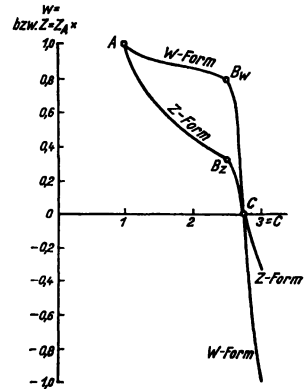


Abb. 28.

Die Schaltung (Abb. 29) ist gekennzeichnet durch eine schwache Gegenkom-pound-wicklung an M, I_c , die bei $J_2 = J_{2A}$ etwa 5% von AW_1 enthält. Es ist dann wieder die AW -Zahl in $I AW_1$, in $I_c AW_\gamma$. Aus denselben Gründen wie beim VGK-Motor ist der Füllfaktor der Hauptstromwicklung I_c größer als jener von I , so daß $\lambda = \frac{AW_1}{I AW_\gamma} = C_c - 0,7\gamma$ werden kann, wobei $\frac{AW_\gamma}{AW_1} = \gamma$ ist.

Das Verhalten ist am Diagramm Abb. 30 zu verfolgen. Abweichend vom bisherigen Gebrauch wird in seinem Koordinatensystem xOy an der x -Achse nicht AW_1 , sondern λAW_1 durch die Längeneinheit dargestellt. Der Maßstab für d wird dann im Verhältnis $\frac{1}{\lambda}$ größer. Im Diagramm $x'O'y'$ wird an der x' -Achse durch die Längeneinheit die AW -Zahl in I'' dargestellt. Da an dieser Achse, von O' aus steigend die Differenz $AW'_1 - AW'_\gamma$ erscheint und $AW'_\gamma = J_2$, ferner $AW'_1 - AW'_\gamma = 0$ bei $J_2 = J_{2A}$, kann die x' -Achse jetzt auch als Achse für J_2 dienen, mit A als Nullpunkt und von A nach O' steigendem Zählsinn.

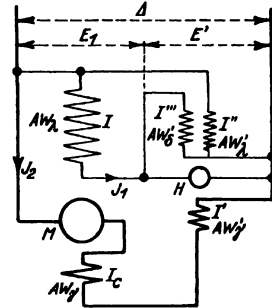


Abb. 29.

Das System $x'O'y'$ wird ferner in solchem Maße schiefwinklig gezeichnet, daß die Gerade g' , deren Bedeutung dieselbe ist wie in Abb. 25, $\perp x'$ wird. In dem dadurch neu entstandenen rechtwinkligen System $x'O'g'$ stellt dann die Kurve $\mathcal{B}'$ infolge der Proportionalität und der einheitlichen Maßstäbe für E_1, w_1 und Φ' die Funktionen dar:

$$\Phi' = f(J_2), \quad E_1 = f(J_2) \text{ bzw. } J_2 = f(E_1), \quad J_2 = f(w_1), \quad w = f(w_1), \quad J_1 = f(J_2).$$

w_1 ist hier nicht direkt proportional zu den dazugehörigen Erreger- AW , da noch I_c mitwirkt. Ist $J_2 = J_{2A}$, so enthält I_c eine Gegen-MMK von $\gamma \cdot AW_1$, die wegen

33. Feldsteuerung an Hauptstrommotoren. Vorstehende Lösungen haben noch den Nachteil, daß die Nebenschlußwicklung für den Bahnbetrieb oft zu wenig robust ist. Es ist daher angebracht, nach Lösungen zu suchen, bei denen die Erregung von M in Reihe mit dem Anker liegt.

Es handelt sich hier um Ausgestaltungen der Variatorenshuntung in dem Sinne, daß nunmehr nicht ein konstanter, sondern bei zunehmendem n (abnehmenden E_1 , J_1 , J_2) steigender Strom J' im Nebenschlußzweig fließen soll.

Als erste sei hier die Schaltung Abb. 31 vorgeführt, aber nur kurz behandelt, da sie hinsichtlich des Materialaufwandes ungünstig ist.

An der Erregung I von M liegt die mit konstanter Drehzahl laufende Hilfsmaschine H , deren Erregerwicklung I' von J_2 durchflossen wird, während I'' konstanten Strom führt und der I' entgegenwirkt. I' überwiegt und erzeugt eine Spannung E' , die im Betriebszustand A als $E'_A = E_{1A}$ verhindert, daß Strom über den Anker von H der Erregung von M entgegengeht. Es seien wieder AW'_λ die AW in I' , AW'_γ jene in I'' , dann ist $AW'_\mu = AW'_\lambda - AW'_\gamma$; im Betriebszustand B ist dann AW'_λ auf $w_B \cdot AW'_{\lambda A}$ gesunken, AW'_γ konstant geblieben, AW'_μ hat sich also viel stärker geändert als proportional J_2 .

E_1 ist im Betriebszustand B auf $w_{1B} \cdot E_1$ gesunken, wobei bei normaler Sättigung und $c_B = 3$, $w_{1B} = \text{ca. } 0,15$ wird (vgl. die Diagramme Abb. 22 und 25). E'_B muß nun noch etwas kleiner sein als $w_{1B} \cdot E'_A$, damit Strom über den Widerstand des Ankerzweiges von H um die Erregung I' von M herum dem Anker M zugeführt wird.

Sind AW'_γ und $AW'_{\lambda A}$ groß genug, so genügt schon eine geringe Abnahme von J_2 , um AW'_μ und dadurch E' stark genug zu verkleinern. Für Werte von $w_B = 0,8$ und $c_B = \text{ca. } 3$ müssen I' und I'' , wie in der Schaltung Abb. 24, je etwa das Fünffache des normalen AW von H enthalten.

Man wird nun eine Möglichkeit suchen, den Raumbedarf von I' und I'' einzuschränken.

34. Schaltung mit verringertem Bedarf an Wickelraum. Eine solche Möglichkeit bietet die Verwendung von J_1 an Stelle von J_2 zur Erregung von H ; denn J_1 nimmt im gleichen Sinne ab, wie E'_R abnehmen soll, und viel stärker als J_2 .

Die Gleichungen dieser Schaltung (Abb. 32) lauten:

$$\begin{aligned} J_1(r_1 + r'_1) &= E' + J' r', \\ J' &= J_2 - J_1, \\ J_1(r_1 + r'_1) &= E' + (J_2 - J_1) r', \\ J_2 &= \frac{J_1(r_1 + r'_1 + r') - E'}{r'}, \\ E' &= J_1(r_1 + r'_1 + r') - J_2 r'. \end{aligned} \quad (24)$$

Aus Gl. (24) kann ein Diagramm für die Untersuchung des Verhaltens der Schaltung und den Entwurf aufgebaut werden.

Gl. (24) wird im Diagramm Abb. 33 dargestellt, in dem J_1 an der x -Achse erscheint, die Spannungen E' usw. an y , g die Beziehung $J_1(r_1 + r'_1 + r') = f(J_1)$ darstellt.

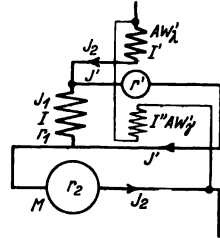


Abb. 31.

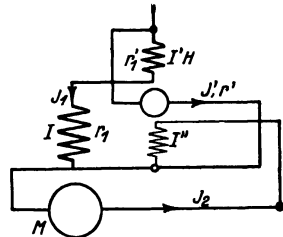


Abb. 32.

menten γ , λ , w_1 und $\Phi_B' : \Phi_A'$ zu dimensionieren, wie es in Punkt 26 für einen VGK-Motor entwickelt ist.

35. Schaltung einer zweiten Hilfsmaschine gegen die Erregung der ersten. In beiden eben beschriebenen Schaltungen bildet die an Hochspannung liegende Nebenschlußwicklung einen schwachen Punkt. Die NS-Wicklung kann vermieden werden, wenn nach Abb. 35 eine zweite, ganz kleine Hilfsmaschine H_2 gegen die Erregung der ersten geschaltet wird. H_2 liefert eine konstante Spannung E'' . Das Verhalten der Schaltung folgt dem Diagramm Abb. 33 und 34 und den vorhergehenden Gleichungen mit folgenden Abweichungen:

$$J_1 r_1 = E' + J' r' = E'' + J'_1 r'_1,$$

$$J_1 + J'_1 + J' = J_2,$$

$$J' = \frac{J_1 r_1 - E'}{r'},$$

$$J'_1 = \frac{J_1 r_1 - E''}{r'_1},$$

$$J_2 = J_1 + \frac{J_1 r_1 - E'}{r'} + \frac{J_1 r_1 - E''}{r'_1},$$

$$J_2 = J_1 \frac{r_1 + r' + \frac{r_1 r'}{r'_1}}{r'} - \frac{E'}{r'} - \frac{E''}{r'_1},$$

$$E' = J_1 \left(r_1 + r' + \frac{r_1 r'}{r'_1} \right) - \frac{E'' r'}{r'_1} - J_2 r'. \quad (25)$$

Im Diagramm Abb. 33 kann Gl. (25) dargestellt werden, wenn g entsprechend $y' = J_1 \left(\frac{r_1 r'}{r'_1} + r_1 + r' \right)$ und $g^+ \| g$ im Ordinatenabstand $\frac{E'' r'}{r'_1}$ gezogen wird ($E'' = \text{konst. !}$); von g^+ aus sind dann die Werte $J_2 r'$ in der Ordinatenrichtung abzutragen, woraus die Kurve $E' = f(J_1)$ folgt.

Bei der Verzerrung in das Diagramm (Abb. 34) wird so vorgegangen, daß g^+ in die x fällt. Es ist dann $\mathfrak{F}'$ die Darstellung der Funktion $J_2 = f(J_1)$ bzw. $w = f(c)$ im rechtwinkligen System $xO'y'$, und Darstellung der Funktion $E' = f(J_1)$ im schiefwinkligen System x^+O^+y . Das Diagramm zeigt, daß H_2 eine konstante Spannung E'' liefern muß, die etwa gleich ist $\frac{\gamma}{\lambda} E_{1A}$, also etwa 20% von E_{1A} beträgt.

36. Schaltungen mit Drehzahlbegrenzung. Das Diagramm (Abb. 34) gibt den Hinweis, wie die bisher entwickelten Schaltungen verändert werden müssen, um eine Schaltung mit Drehzahlbegrenzung wie in Punkt 32 zu erhalten.

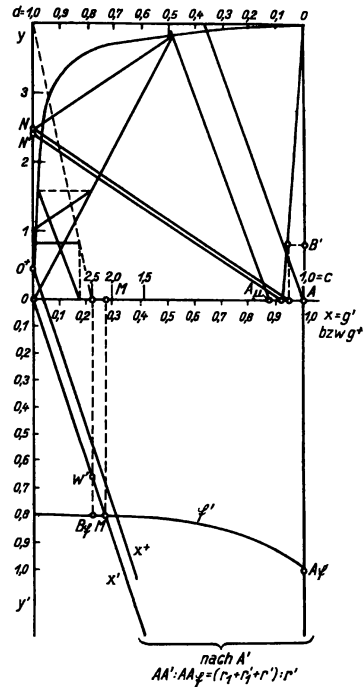


Abb. 34.

Annahme: $c_B = 2,5$, $w_B = 0,8$,
 $\mu = 0,88$, $\delta = 0,06$, $d = 0,37 d$.

Es ergibt: $w_{1B} = 0,22$, $\gamma' = 0,28$,
 $\Phi_B' : \Phi_A' = -0,05$.

Die Ordinate von A' ist hier $= 3,0$.

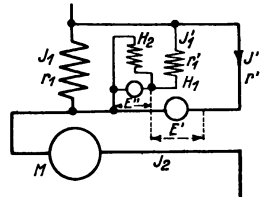


Abb. 35.

bei stark geschwächtem Hauptfeld fast unvermindert bestehen bleibt. Das kommt einer sehr starken Shuntung gleich, die bis zu $\nu_B = \frac{w_{1B}}{w_B}$ geht. (Vgl. Punkt 28.) Dieser Wert wird meist unter der Mindestgrenze für den unkompensierten Motor liegen. Man muß dann eine Kompensationswicklung anwenden, die bei den großen Lokomotivmotoren kaum konstruktive Schwierigkeiten bereiten wird.

Bei Überschreitung von ν_B nimmt ν noch weiter ab. Um deshalb die Überschlagsgefahr auch bei einer abnormalen Geschwindigkeitserhöhung mit Sicherheit zu bannen, wird eine Kompensationswicklung richtigerweise auch dann angewendet, wenn ausnahmsweise ν_B an sich noch keine unzulässige Feldverzerrung bedingt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Schaltungen mit Drehzahlbegrenzung. Hier nimmt ν nur bis zu einem gewissen Minimum ab, das in dem Betriebszustand eintritt, der durch den Berührungspunkt der Tangente aus O an $\mathfrak{B}'$ bzw. $\mathfrak{C}'$

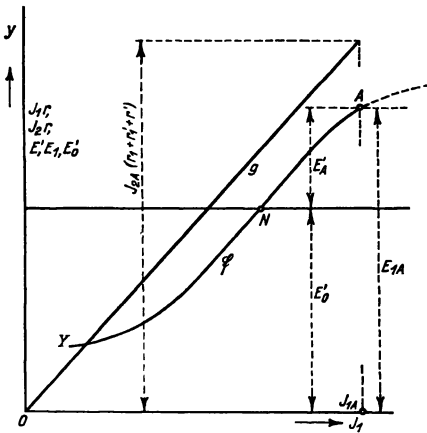


Abb. 37.

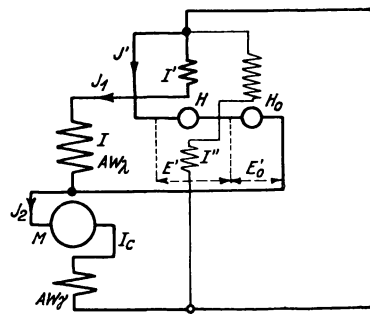


Abb. 38.

in Abb. 30 bzw. 36 gegeben ist. Von da ab erfolgt wieder Zunahme von ν bei steigender Geschwindigkeit, weil dabei J_2 und daher das Ankerfeld sehr stark abnimmt. Die Gefahr einer unzulässigen Feldverzerrung tritt erst dann wieder ein, wenn der Motor als Generator einen Strom von der ungefähren Größe seines Normalstromes abgibt. Dies kann aber bei Bahnen nur auf sehr starken Gefällen über 15‰ eintreten, in deren Bereich man von vornherein auf Regelstufen fahren wird, die nicht erst bei der Höchstgeschwindigkeit von ca. 100 km/Stde. in den Bereich der Nutzbremmung führen (vgl. den nächsten Abschnitt VI), kommt daher praktisch nicht in Frage. Bei Schaltungen mit Drehzahlbegrenzung kann daher auf eine Kompensationswicklung unbedenklich verzichtet werden, wenn das Minimum von ν noch keine unzulässige Feldverzerrung verursacht.

VI. Die Regelung der Schaltungen mit Feldsteuerung.

38. Die beiden Arten der Regelung. Bei allen beschriebenen Schaltungen ist eine Regelung auf zweierlei Art möglich.

a) Die Kurve $J_2 = f(n)$ liegt auf jeder tieferen Regelstufe tiefer, behält aber ihre Gestalt; Stufen I bis IX, Abb. 39. Man kann dabei so weit gehen, daß J_2 negativ

wird, die Maschine daher als Generator arbeitet. Diese Art der Regelung wird aus sofort erkennbar werdenden Gründen als Einfachregelung bezeichnet.

b) Die Kurve $J_2 = f(n)$, übrigens nichts anderes als die W -Form der Charakteristik, ändert auf den tiefsten Regelstufen ihre Gestalt, so daß sie, immer von demselben Punkte A ausgehend, auf jeder tieferen Stufe steiler abfällt und über das VGK- und das RS-Verhalten schließlich in Compound- und NS-Charakteristiken übergeführt wird; Stufen 1—7, Abb. 40. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, nutzbar zu bremsen. Diese Art der Regelung wird als Doppelregelung bezeichnet.

Mit der Doppelregelung wird erreicht, was auf S. 26 für Mittel- und Güterzuglokomotiven gefordert wurde, und mehr, weil Nutzbremung im Gefälle möglich wird. Die Einfachregelung kann vorteilhaft verwendet werden zu Geschwindigkeitsregelungen, die nötig werden, wenn infolge abnormaler Vorkommnisse (Reparaturstrecken, geschlossenes Vorsignal) die eingestellte Charakteristik verlassen werden muß. Zur Nutzbremung, d. h. zur Beherrschung des Zuges im Gefälle, eignen sich

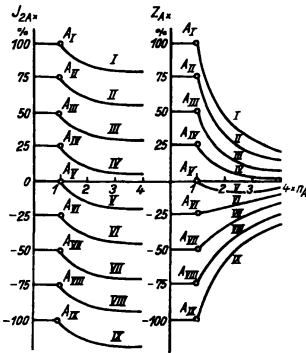


Abb. 39.

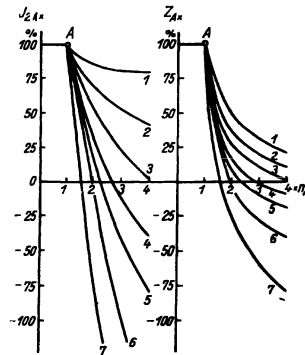


Abb. 40.

die Generatorcharakteristiken der Einfachregelung nicht, weil bei zunehmender Geschwindigkeit das Bremsmoment abnimmt, die Bremsung daher labil ist. Dagegen ist als besonders vorteilhaft hervorzuheben, daß mittels der Einfachregelung beim betriebsmäßigen Anhalten des Zuges 90 — 95% der Wucht des Zuges, nämlich $\frac{m}{2} (V_A^2 - V_B^2)$, nutzbar abgebremst werden kann, und zwar in einer für Material und Publikum gleich schonenden Art, weil das Bremsmoment zunächst gering ist und dann stetig anwächst. Statt den Zug vor dem Anhalten auslaufen zu lassen, wird man daher bis zur Einfahrt in die Station mit Strom fahren, dann bis V_A herab nutzbar und den Rest pneumatisch abbremmen.

Die Möglichkeit, die Beschleunigungsarbeit des Zuges größtenteils zurückzugewinnen, eröffnet zunächst den Schaltungen mit Feldsteuerung als Anwendungsgebiet auch die Stadtschnellbahnen, in denen der größte Teil des Strombedarfs auf die Beschleunigungsarbeit entfällt, die bei jedem der zahlreichen Aufenthalte vernichtet wird. Quantitative Durchrechnung zeigt, daß der Stromverbrauch durch diese Nutzbremung bei gleichen Reisegeschwindigkeiten auf ungefähr die Hälfte herabgedrückt werden kann, wobei Fahrwiderstand und Motorwirkungsgrad bereits berücksichtigt sind.

Ferner werden die Verluste in den Anlaßwiderständen durch die nutzbare Abbremsung vielfach aufgewogen, so daß die Reihenparallelschaltung aus Rücksicht auf Verminderung dieser Verluste unnötig wird. Da andererseits die durch die Feldsteuerung erzielten Charakteristiken die Reihenparallelschaltung auch für die Geschwindigkeitsregelung entbehrlich machen, ergibt sich ein überaus klarer und betriebssicherer Aufbau des Schaltbildes von Gleichstromfahrzeugen (Abb. 41). Die Motoren liegen in einer festen Gruppenschaltung hinter einem festen Anlaßwiderstand, der stufenweise mit mechanisch gesteuerten Schaltern kurzgeschlossen wird. Die Erregerwicklungen liegen alle am niederen Potential und werden von einer einzigen Hilfsmaschinengruppe gesteuert. Ihre Regler stehen im Führerstand und werden direkt betätigt. Der einzige Leistungsschalter hat Strom zu unterbrechen. Die ganze Geschwindigkeitsregelung erfolgt ohne Unterbrechung oder Schaltung eines Hauptstromes.

39. Die Durchführung der Regelung. Alle Schaltungen für Feldsteuerung beruhen auf der Differenzwirkung zwischen einer nahezu konstanten und einer mit J_2 veränderlichen EMK bzw. MMK. Wird daher bei der Regelung nur der konstante Teil verändert, so werden die Veränderungen, die J_2 mit n erfährt, dem Betrage nach dieselben bleiben, die ganze Kurve $J_2 = f(n)$ aber um einen konstanten Betrag nach unten oder oben, entsprechend der Änderung der von J_2 unabhängigen MMK, verschoben sein. Die Konsequenz ist das Auftreten der J_2 -Kurven nach Abb. 39, Einfachregelung.

Wird dagegen die konstante MMK verkleinert, ebenso aber die Zahl der von J_2 abhängigen Windungen (sei es durch Abschalten von Windungen oder durch Shuntung von I'), so muß zur Erzielung derselben Änderung in der Wirkung der Kombination (die durch A und n ein für allemal festliegt) auch J_2 in weiteren Grenzen schwanken. Daher der stärkere Abfall von J_2 , nach Abb. 40, Doppelregelung.

Bei den Schaltungen Abb. 26 und 27 ist nur an den Wicklungen I'' bzw. I' und I'' anzugreifen, um Einfach- bzw. Doppelregelung zu erzielen. I''' ist gemäß S. 47 so zu bemessen, daß I''' allein noch keine Selbsterregung bei der normalen Drehzahl von H bewirkt, kommt daher für sich allein gar nicht zur Wirkung.

Beide Schaltungen bieten eine Möglichkeit, die Wirkung der Doppelregelung zu erreichen, wenn nur I''' durch Vorschaltwiderstand oder Shuntung geschwächt wird, ohne daß an I' und I'' etwas geändert wird. Ohne besonders stärkere Bemessung von I''' kann diese Regelung so weit getrieben werden, daß I''' mit derselben AW -Zahl, die es im normalen Betrieb enthält, verkehrt angeschaltet wird. I''' wirkt dann so, als ob der Luftspalt von H vergrößert worden wäre; als neue Luftspaltneigung ergibt sich die Richtung der Geraden h' , wobei $D''H'' = -D''G''$. Die zu h' parallele Gerade h_2 durch B' schneidet x in B'_x . Nun kann der Wert w_{Bh} , der sich bei dieser umgekehrten Wirkung von I''' einstellen wird, folgendermaßen gerechnet werden:

$O'B'$ stellt den Wert von $AW_\lambda - AW_\gamma$ dar, der nur durch die Abnahme von J_2 auf $w_B J_2$ wirksam wurde; dieser genügt bei gleichsinnig wirkender I''' zur Er-

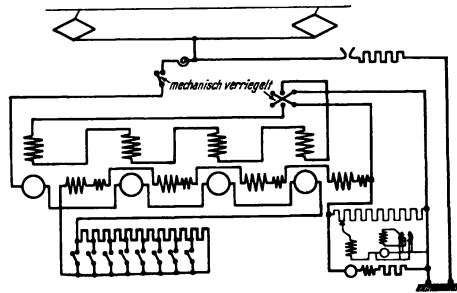


Abb. 41.

regung von H auf Φ'_B . Bei entgegengesetzt wirkender I''' wird zur Erregung der H auf Φ'_B ein Wert von $AW_\lambda - AW_\gamma$ nötig, der bei sonst gleichen Verhältnissen durch $O'B'_h$ dargestellt ist. Es ist daher $(1 - w_{Bh}) : (1 - w_B) = O'B'_h : O'B'$; bei den, in Abb. 25 dargestellten Verhältnissen ergibt sich bei $w_B = 0,8$ ein $w_{Bh} = 0$. Große Abweichungen sind auch bei anderen Ausführungen nicht zu erwarten; man kommt daher nicht in das Gebiet energischer Nutzbremung und wird die Anwendung dieser Regelung daher auf solche Fälle beschränken, wo auf Nutzbremung verzichtet werden kann.

40. Die Steuerorgane. a) Im Schnellbahnbetrieb wird auf vielseitige Auswahl unter verschiedenen Charakteristiken kein Wert gelegt, wohl aber auf eine Ausrüstung mit wenigen Schaltorganen, so daß die Ausbildung der Vielfachsteuerung begünstigt ist. Man wird sich daher hier mit einer Fahrstufe und einer Bremsstufe begnügen, die durch bloßes Umschalten der Wicklung I'' (Abb. 24, 26, 27, 29, 31, 32, 38) bzw. von H_2 (Abb. 35) gewählt werden, wozu ein einziger Hüpfers je Wagen genügt. Da die Reihenparallel-Umschalterschütze wegfallen und die hochelastischen Charakteristiken eine Verminderung der Anfahrstufen zulassen, wird die Wagenausrüstung einfach. Bei Verwendung selbsttätiger Anfahrvorrichtungen, wie sie z. B. der Vollbahn-Triebwagen Ce 4/6 der S.B.B. besitzt, braucht dann der Controller nur drei Stellungen zu besitzen: Aus, Fahrt, Bremse.

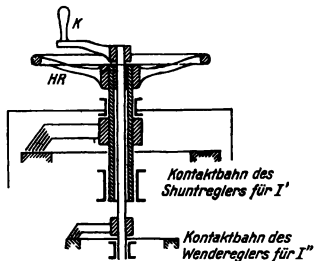


Abb. 42.

b) Bei Vollbahnlokomotiven ist eine Einstellbarkeit der in Abb. 39 und 40 dargestellten Charakteristiken von Wert. Hierzu erhält der Führerstand zweckmäßig außer dem Anlasser, der nur die Anlaßschütze betätigt und durch eine selbsttätige Anfahrvorrichtung ersetzt werden kann, einen Geschwindigkeitsregler, der aus dem Regler für den Shunt zu I' und dem Wendereglers für I'' besteht. Die Betätigungswelle des ersten (Abb. 42) ist als Hohlwelle ausgeführt und trägt ein Handrad HR , jene des zweiten tritt durch die Hohlwelle durch und trägt eine Kurbel K . Durch einen Anschlag ist dafür gesorgt, daß K zwar allein bewegt werden kann, jedoch bei Drehung von HR mitgenommen wird. Durch Betätigung von K werden dann die Charakteristiken I bis IX der Einfachregelung gewählt und die Stillstandbremung eingeleitet; mit HR werden die Charakteristiken 1 bis 7 der Doppelregelung gewählt und wird bei Überschreiten eines Scheitelpunktes die Nutzbremung für die Talfahrt eingeschaltet.

41. Die Übertragung der Feldsteuerungsschaltungen auf Wechselstrommotoren ist möglich und folgt dem gleichen Prinzip einer Differenzbildung zwischen einer konstanten und einer mit J_2 veränderlichen magnetomotorischen Kraft, die auf die Erregung einer Hilfsmaschine und durch deren Vermittlung auf die Erregung des Fahrmotors wirken. Die dabei zu beachtenden Erscheinungen der Phasenlage von Strömen und Spannungen, der Transformatorwirkung von Erregerwicklungen auf gleichen Polen, der Wechselstromkommutierung und schließlich einer möglichen Selbsterregung mit Gleichstrom oder fremdtaktigem Wechselstrom erfordern jedoch umfangreiche Untersuchungen, die größtenteils außerhalb des engeren Gebietes fallen, mit dem sich vorliegende Arbeit befaßt, nämlich der graphischen Untersuchung des Zusammenarbeitens der Wirkungen, die die Charakteristik zu-

stande bringen. Daher soll dieser, obwohl viel Interessantes bietende Weg hier nicht weiterverfolgt werden und mit der folgenden, ihrer geringeren Bedeutung wegen möglichst kurz gefaßten Betrachtung der Spannungssteuerung die Arbeit schließen.

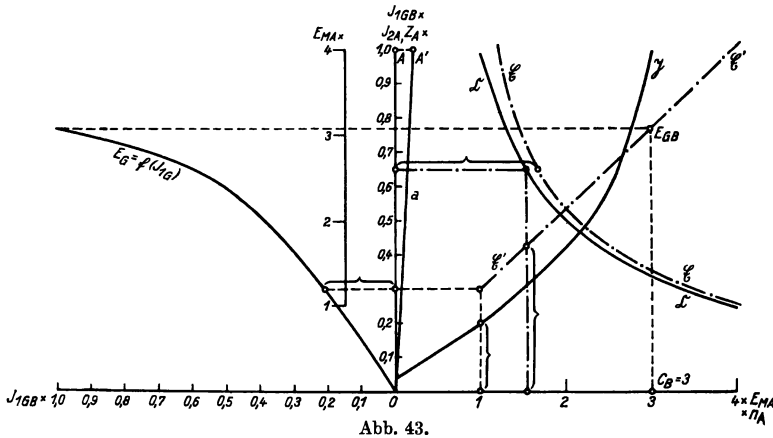
VII. Die Spannungssteuerung.

42. Der Fahrmotor besitzt konstantes Feld. Es bezeichne wie bisher D das Drehmoment, E die Rotations-EMK, W Leistung und Z Zugkraft, ferner die Fußzeichen $_M$ Motor und $_G$ Generator, $_A$ den Anfahr- und $_B$ den Beharrungszustand, endlich $_1$ Erregung und $_2$ Anker; dann gelten die Beziehungen:

$$E_G - E_M - J_2 \Sigma r = 0,$$

$$E_M \equiv \Phi_M n, \quad J_2 E_M = W, \quad D_M \equiv Z \equiv J_2 \Phi_M,$$

Φ_M ist annahmegemäß konstant, daher ist weiteres $Z \equiv J_2$, $E_M \equiv n$.



In Abb. 43 sind die A -Werte als Vergleichswerte gewählt und für E und n durch ein Viertel, für die übrigen Größen durch die ganze Längeneinheit dargestellt. Die Z -Form der zu erreichenden Charakteristik ($\mathfrak{C}$) gibt dann wegen obiger Proportionalitäten nicht nur die Funktion $Z = f(n)$, sondern auch $J_2 = f(n)$ an; bei Ansehung von y als unabhängiger und von x als abhängiger Variabler aber auch $E_M = f(Z)$. Ist ferner $\frac{J_{2A} \Sigma r}{E_{MA}} = 4 \delta$ und $AA' = \delta$, so stellt $a = AA'$ in Abhängigkeit von J_2 betrachtet den jeweiligen Spannungsabfall dar. Wird dieser jeweils an die Abszissen von $\mathfrak{C}$ angetragen, so erhält man eine Kurve $\mathfrak{C}$ als Darstellung der Funktion $E_G = E_M + J_2 \Sigma r = f(J_2)$ wieder von y als unabhängiger Variabler aus betrachtet. Trägt man die Abszissen dieser Kurve als Ordinaten über jenen Punkten von x auf, die durch $\mathfrak{C}$ als Darstellung der Funktion $J_2 = f(n)$ den einzelnen Werten von J_2 zugeordnet sind, so erhält man die Kurve $\mathfrak{C}'$ als Darstellung der Funktion $E_G = f(n)$. In der durch diese Kurve dargestellten Weise muß sich also E_G in Abhängigkeit von n ändern, damit die gewünschte Charakteristik zustande kommt.

Um das tatsächlich zu erreichen, muß sich J_1 , das letzten Endes für E_g verantwortlich ist, in bestimmter Gesetzmäßigkeit abhängig von n ändern. Man findet diese

Funktion $J_{1G} = f(n)$, indem man die elektromagnetische Charakteristik von G , die Funktion $E_G = f(J_{1G})$, so an das Diagramm Abb. 43 anschließt, daß ihre Ordinaten E_G mit jenen von $\mathfrak{E}'$ zusammenstimmen, und die zugehörigen Abszissen J_{2G} auf den Ordinaten von $\mathfrak{E}'$ aufträgt. Dabei ist J_{1GB} als Vergleichswert für J_{1G} zu wählen.

Man erhält so die Kurve $\mathfrak{Z}$ als Darstellung der Funktion $J_{1G} = f(n)$.

Aus ähnlichen Gründen wie bei den Feldsteuerungsschaltungen ist es auch hier angezeigt, eine Kompoundierung durch J_2 durchzuführen und J_1 nicht nur unter Abhängigkeit von n zu stellen.

Die Anordnung kann dann noch dahin ausgestaltet werden, daß das Anlassen selbsttätig und ohne weiteres Zutun des Führers erfolgt, sobald alle Stromkreise geschlossen sind. Hierzu ist erforderlich, daß

1. im Augenblick des Anschaltens $E_G = J_{2A} \Sigma r$ sei;
2. zu dieser Spannung zunächst eine proportional n wachsende Spannungskomponente hinzukomme.

Hierzu werden drei Erregermaschinen H_1, H_2, H_3 auf die Erregerwicklung des Generators G zur Wirkung gebracht (Abb. 44).

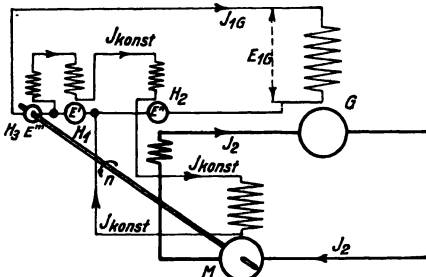


Abb. 44.

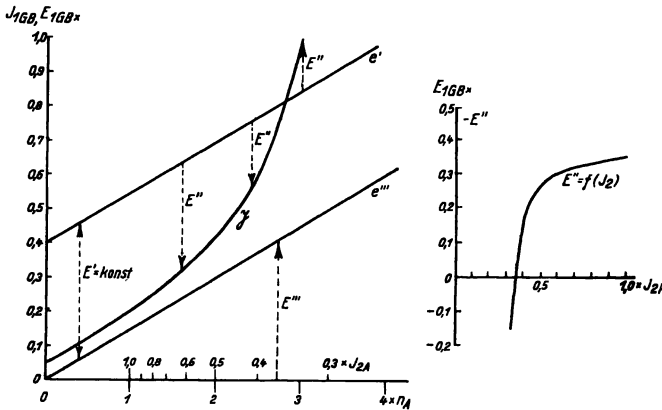


Abb. 45.

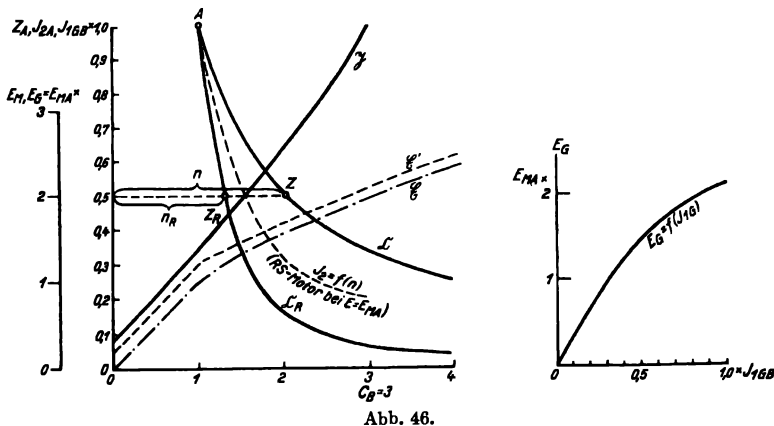
H_1 und H_2 laufen mit konstanter Drehzahl. H_1 ist außerdem konstant erregt und liefert daher eine konstante Spannung E' . H_2 trägt eine Erregerwicklung, in der konstanter Strom fließt, und eine von J_2 durchflossene. Die erste wirkt positiv (die Erregung von G stärkend), die zweite negativ (die Erregung von G schwächend). H_3 wird von M aus angetrieben und ist konstant erregt, liefert also eine zu n proportionale Spannung E''' .

Schaubild Abb. 45 zeigt die Wirkungsweise der Anordnung. Die x -Achse ist linear nach n geteilt und trägt auch eine Funktionsskala für J_2 . Die Gerade e''' veranschaulicht die proportional n zunehmende Spannung E''' . Eine dazu parallele

Gerade e' stellt die Summe $E' + E''$ dar; endlich die im Punkte M ihr Vorzeichen wechselnden Ordinatenabschnitte zwischen e' und $\S$ die E'' . Mit Hilfe der Funktionskala für J_2 kann daraus (in der Nebenfigur zu Abb. 45 durchgeführt) die Funktion $E'' = f(J_2)$ ermittelt werden, indem man über jedem Wert von J_2 den zugehörigen Ordinatenabschnitt E'' aufträgt. Um die Charakteristik in der gewohnten Form zu erhalten, ist sie hier in der Form $-E'' = f(J_2)$ dargestellt. Die erforderlichen Sättigungsverhältnisse und die Bemessung der Wicklungen von H_2 können daraus entnommen werden.

43. Der Fahrmotor ist ein Reihenschlußmotor. Die Charakteristik des Fahrmotors und die anzustrebende Charakteristik sind als bekannt vorauszusetzen; gesucht ist wieder die Funktion $J_{1g} = f(n)$ bzw. $f(J_2)$.

Die Z -Form der Charakteristik von M bei $E_M = E_{MA}$ und die Z -Form der angestrebten Charakteristik sind als Kurven $\mathbb{C}_R$ und $\mathbb{C}$ in Abb. 46 eingetragen. Für eine bestimmte Zugkraft ergibt sich nun bei $E_M = E_{MA}$ aus $\mathbb{C}_R$ eine Drehzahl n_R ,



nach der angestrebten Charakteristik $\mathfrak{C}$ soll sie aber n betragen; daher muß $E_M : E_{M_A} n : n_R$ sein. Wird dieses Verhältnis für jeden Punkt Z von $\mathfrak{C}$ ermittelt und auf der Ordinate von Z aufgetragen, so erhält man die Kurve $\mathfrak{C}$ als Darstellung der Funktion $E_M = f(n)$. Außerdem kennt man aber auch die Funktion $J_2 = f(n)$ für den Fahrmotor, kann daher für jeden der Punkte Z den Wert $J_2 \mathcal{S} r$ rechnen und an $\mathfrak{C}$ antragen und erhält so $\mathfrak{C}'$ als Darstellung von $E_{RG} = f(n)$. Daraus und aus der elektromagnetischen Charakteristik von G ist genau so wie im vorigen Punkt $J_{1g} = f(n)$ zu ermitteln.

Die Anordnung der Schaltung ist ähnlich wie in Abb. 44, jedoch ist der Bereich der Spannungsänderung um etwa 30 bis 40% kleiner und daher die Bemessung der Erregermaschinen eine quantitativ andere.

Nutzbremmung wäre hier nur nach Umschaltungen im Hauptstromkreis möglich. Bei dem Hauptanwendungsgebiet dieser Schaltungen kommt aber eine Nutzbremmung ohnedies nicht in Frage, nämlich bei Diesel-elektrischen Lokomotiven.

Besitzt der Fahrmotor Variatorenschaltung, so kann der Bereich der Spannungsänderung auch für Charakteristiken $w = 1$ noch etwas weiter herabgedrückt werden; dies ist für die Ausnützung von Motor und Generator von Vorteil. Der Gang der Untersuchung ist genau derselbe wie beim RS-Motor.

Zusammenfassung.

(I.) 1. Die Charakteristiken werden gekennzeichnet durch das Verhältnis von Leistung, Zugkraft und Geschwindigkeit im Beharrungszustand zu den entsprechenden Werten des Anfahrzustandes.

2. Die Auswahl der für jeden Dienstzweig der Zugförderung geeignetsten Charakteristik ergibt, daß straßenbahnähnliche Betriebe in den Reihenschlußcharakteristiken voll Entsprechendes finden, während für Vollbahnen besonders im Schnellzugsdienst elastischere Charakteristiken mit im Geschwindigkeitsbereich 1 : 3 nahezu konstanter Leistung erwünscht sind.

(II.) 3. Bei Reihenschlußmotoren kann durch Wahl des Luftspaltes und der Magnetausnutzung ein gewisser Einfluß auf die Charakteristik genommen werden, doch nimmt bei der elastischsten Charakteristik, die dabei erzielbar ist, die Leistung noch immer verkehrt proportional der Geschwindigkeit ab.

4. Durch Anwendung einer schwachen, konstant erregten und der Haupterregterwicklung entgegenwirkenden Nebenschlußwicklung, sowie durch Shuntung eines Reihenschlußmotors über Variatoren kann die Leistungsabnahme mit zunehmender Geschwindigkeit etwas vermindert werden.

5. Zu nahezu konstanter Leistungsaufnahme können Motoren veranlaßt werden, wenn auf ihre Erregterwicklung Hilfsmaschinen wirken, die selbst eine Differenz-erregung von einer konstanten und einer mit der Leistung veränderlichen MMK erhalten. Mehrere diesbezügliche Varianten werden beschrieben.

6. Diese Schaltungen können dahin ausgestaltet werden, daß die nahezu konstante Leistungsaufnahme sich auf einen gewissen wählbaren Geschwindigkeitsbereich beschränkt, bei dessen Überschreiten der Motor, zum Generator werdend, energisch bremst (Selbsttätiger Schutz gegen Durchgehen).

7. Eine Übertragung dieser Schaltungen auf Wechselstrommotoren ist unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen möglich.

8. Bei den Schaltungen mit Hilfsmaschinen ist Nutzbremung und die Auswahl von Charakteristiken verschiedener Elastizität möglich.

9. Bei Lokomotiven mit unabhängiger Stromquelle (Diesellokomotiven, gewissen Umformerlokomotiven) können Charakteristiken konstanter Leistung in großem Geschwindigkeitsbereich auch erzielt werden durch Änderung der Generatorspannung in Abhängigkeit von der Fahrgeschwindigkeit.

Die Spannungsregelung großer Drehstromgeneratoren nach plötzlicher Entlastung.

Von **Reinhold Rüdenberg.**

Mit 9 Textabbildungen.

Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke
G. m. b. H. Siemensstadt.

Eingegangen am 22. September 1925.

Zur selbsttätigen Konstanthaltung der Spannung großer Wechsel- oder Drehstromgeneratoren verwendet man im allgemeinen Schnellregler¹⁾, die nach dem Schema der Abb. 1 lediglich die Erregung der Erregermaschine beeinflussen, indem sie einen Vorschaltwiderstand in deren Nebenschlußkreise periodisch kurzschließen und öffnen. Wenn wir ein Bild über die Reguliergeschwindigkeit dieses Vorganges gewinnen wollen, so müssen wir zunächst wissen, innerhalb welcher Zeiten die Spannung der Erregermaschine selbst diesem Schaltvorgang folgt. Wir wollen deshalb vorerst den Selbsterregungsvorgang der gesättigten Erregermaschine formulieren²⁾, die wir vom Wechselstromgenerator losgelöst betrachten.

Für ihren Nebenschlußkreis gilt dann mit den Bezeichnungen von Abb. 1

$$w \frac{d\varphi}{dt} = e - r i = \Delta e. \quad (1)$$

Darin ist w die Windungszahl aller Pole, und es ist die zu jedem Erregerstrom i gehörige Differenz zwischen Ankerspannung e und Ohmschem Spannungsverbrauch $r i$ im Nebenschlußkreis mit Δe bezeichnet. Diese Strecke läßt sich aus der Charakteristik der Erregermaschine nach Abb. 2a leicht abhängig vom Strom abgreifen. Führen wir anstatt des jeweiligen magnetischen Flusses φ mit dem stationären Endwert φ_0 die entsprechenden Ankerspannungen der Maschine ein

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{e}{e_0}, \quad (2)$$

so erhalten wir aus Gl. (1)

$$\Delta e = \frac{w \varphi_0}{e_0} \frac{de}{dt}. \quad (3)$$

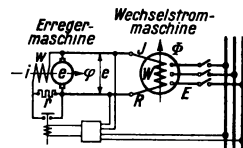


Abb. 1. Drehstromgenerator mit Erregermaschine und Schnellregler.

¹⁾ Ihre Wirkungsweise, vor allem im stationären Betriebe, ist behandelt von

F. Natalis: Die selbsttätige Regulierung der elektrischen Generatoren. Braunschweig 1908.

A. Schwaiger: Das Regulierproblem in der Elektrotechnik. Leipzig und Berlin 1909.

H. Thoma: Theorie des Tirill-Reglers nebst Versuchen an einem Generator. Berlin 1914.

²⁾ R. Rüdenberg, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, Bd. I. Heft 1. S. 179. Berlin Julius Springer. 1920.

Da nun nach Abb. 2b die Differenzspannung Δe für jeden Wert von e bekannt ist, so können wir die Variablen e und t trennen und die Integration vornehmen. Sie liefert die Erregungszeit, abhängig von der jeweiligen Spannung, zu

$$t = \frac{w \varphi_0}{e_0} \int \frac{de}{\Delta e}. \quad (4)$$

Den konstanten Faktor vor dem Integral können wir als Zeitkonstante der Erregermaschine ansprechen, die aus den Werten der Windungszahl w , des stationären Flusses φ_0 und der stationären Spannung e_0 leicht zu berechnen ist. Da die beiden letzteren bei der selbsterregten Maschine einander stets proportional sind, so ist dies eine absolute Konstante der Maschine, die völlig unabhängig vom Erregungszustande oder vom Widerstande im Nebenschlußkreise ist. Führen wir den bekannten Zusammenhang von Fluß und Spannung ein, so erhalten wir für die Zeitkonstante der Erregermaschine

$$T_e = \frac{w \varphi_0}{e_0} = \frac{a}{p} \frac{w}{Z} \frac{60}{n}, \quad (5)$$

worin $\frac{a}{p}$ die Zahl der Ankerzweige pro Pol, Z die Leiterzahl des Ankers und n die Drehzahl in Umdr./min. ist.

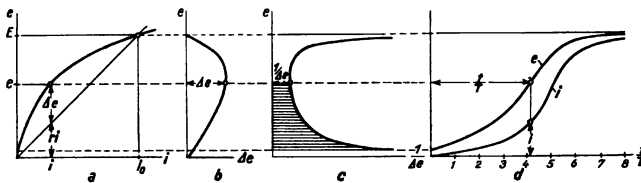


Abb. 2. Verlauf der Selbsterregung von Remanenz bis zu voller Spannung.

Das Integral von Gl. (4) ist aus der Charakteristik leicht graphisch auszuwerten, was in Abb. 2b, c und d dargestellt ist. Man erhält durch Aufzeichnung und Integration der Kurve $1/\Delta e$ direkt die zeitliche Erregungskurve für die Spannung der Maschine. Durch Eingehen in die Charakteristik kann man auch den Nebenschlußstrom i auftragen. Der Verlauf der Erregungskurve ist lediglich abhängig von der Krümmung der Charakteristik in Abb. 2a gegenüber der geradlinigen Widerstandslinie, der Absolutwert der Erregungszeit wird noch durch die Zeitkonstante nach Gl. (5) bestimmt, die meistens in der Größenordnung von 1 sec liegt. Man erkennt daher aus Abb. 2d, daß die Erregungszeiten von Nebenschlußmaschinen von der Remanenz bis zu nahezu voller Spannung im allgemeinen in der Größenordnung von 5 bis 10 Sek. liegen.

Wird der Vorschaltwiderstand im Nebenschlußkreis der Abb. 1 geöffnet, so wächst die Neigung der Widerstandslinie gegenüber der Charakteristik, wie Abb. 3a zeigt. Die Spannung Δe wird dadurch negativ und bewirkt eine Entregung der Maschine. Deren zeitlicher Verlauf bestimmt sich durch die gleiche graphische Auswertung des Integrals in Gl. (4) und ist in Abb. 3b bis d dargestellt. Man sieht, daß die Entregung rascher vor sich geht. Ihre Zeit liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 2 bis 5 Sek.

Oszillogramme des Strom- und Spannungsverlaufs einer selbsterregten Erregermaschine bei Erregung und Entregung sind in Abb. 4 dargestellt. Eine Nachrech-

nung dieser Maschine zeigt vollständige Übereinstimmung mit der graphischen Ermittlung aus ihrer Charakteristik.

Bei Belastung der Erregermaschine bleibt ihre Klemmenspannung wegen des inneren Widerstandes und der Ankerrückwirkung etwas unter der Leerlaufspannung. Diesen Unterschied wollen wir hier nicht beachten und nur die mittlere Spannung zwischen Leerlauf und Belastung der Charakteristik zugrunde legen.

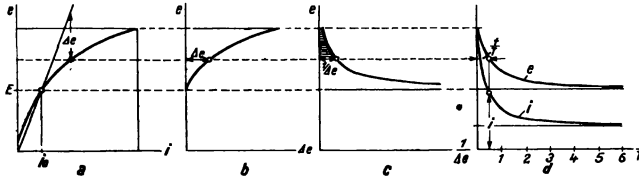


Abb. 3. Verlauf der Entregung nach Einschalten von Nebenschlußwiderstand.

Wenn der Schnellregler arbeitet, verändert sich die Erregerspannung zeitlich stets nach derartigen Erregungs- und Entregungskurven. Dadurch ändert sich auch der Magnetisierungsstrom J im Drehstromgenerator der Abb. 1. Wegen der großen Selbstinduktion des Generators folgt er der Erregerspannung jedoch nicht sofort, sodaß sein Feld und daher die erzeugte Wechselspannung eine weitere Verzögerung erleidet. Auch hier müssen wir die Eisensättigung des Generators und seine gekrümmte Charakteristik berücksichtigen, wenn wir für die Praxis direkt brauchbare Ergebnisse erhalten wollen. Wir vereinfachen uns die Betrachtung aber dadurch, daß wir nur den im Ständer stromlosen Generator untersuchen.

Da uns bei irgend einem Erregungs- oder Entregungsvorgang des Generators die zeitliche Abhängigkeit $e(t)$ der Erregerspannung nunmehr bekannt ist, so erhalten wir mit den Bezeichnungen von Abb. 1 für den Wechselstromgenerator mit W Erregerwindungen die Beziehung

$$W \frac{d\Phi}{dt} + RJ = e(t). \quad (6)$$

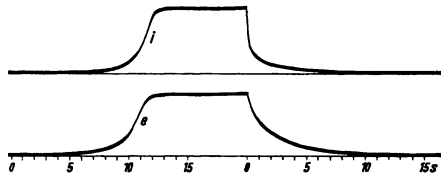


Abb. 4. Oszillogramm von Strom und Spannung beim Ein- und Ausschalten einer selbstregten Gleichstrommaschine.

Auch hier führen wir statt des Flusses Φ und seines stationären Endwertes Φ_0 die jeweilige Klemmenspannung E des Generators und ihren normalen Wert E_0 ein durch die Proportion

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{E}{E_0} \quad (7)$$

und erhalten

$$W \frac{d\Phi}{dt} = W \frac{\Phi_0}{E_0} \frac{dE}{dt} = e - RJ. \quad (8)$$

Fassen wir darin wieder die konstanten Glieder zusammen zur Zeitkonstante

$$T_g = \frac{W\Phi_0}{E_0}, \quad (9)$$

die wegen der Proportionalität von Fluß und Ständerwechselspannung eine absolute

Konstante des Generators ist, so erhalten wir für die zeitliche Änderung der Generatorspannung die Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = \frac{e - RJ}{T_g}. \quad (10)$$

In Abb. 5 ist gezeigt, wie man hiernach den zeitlichen Verlauf der Generatorspannung E ermitteln kann. Gegeben ist der Verlauf der Erregerspannung e abhängig

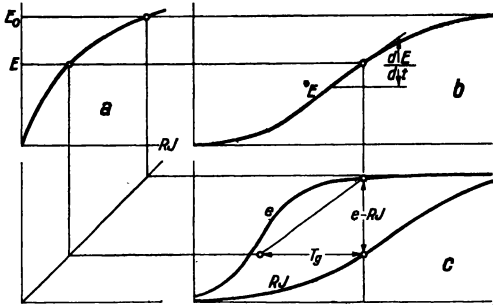


Abb. 5. Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Generatorspannung.

von der Zeit, der in Abb. 5 c aufgetragen ist, und die magnetische Charakteristik des Generators nach Abb. 5a, die wir als Spannung E nicht über dem Erregerstrom J , sondern über seinem Ohmschen Spannungsabfall RJ auftragen. Wenn wir für irgend eine Zeit den Zustand des Generators, also den Erregerstrom J und seine Spannung e kennen, so ist nach Abb. 5c die Differenzspannung $e - RJ$ gegeben. Zeichnen wir mit ihr und

der nach Gl. (9) ebenfalls bekannten Zeitkonstante T_g das rechtwinklige Dreieck der Abb. 5c, so erhalten wir nach Gl. (10) unmittelbar den zeitlichen Zuwachs der Generatorspannung, also die Neigung ihrer Kurve in Abb. 5b, aus der wir E für den nächsten Augenblick bestimmen können. Als dann gehen wir in die Charakteristik der Abb. 5a ein, erhalten den Erregerstrom für den nächsten Augenblick und setzen dadurch auch die Kurve RJ in Abb. 5c zeitlich weiter fort. Die gleiche Konstruktion können wir für beliebige weitere Zeitpunkte wiederholen und so den gesamten fernerer Verlauf der Spannungs- und Stromkurven schrittweise erhalten.

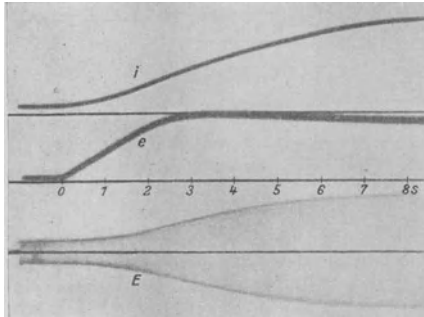


Abb. 6. Oszillogramm von Spannung und Strom eines eigenerregten Drehstromgenerators.

eines Erregungs- oder Entregungsvorganges mit beliebiger Genauigkeit aufzuzeichnen. Zum Vergleich mit der zuletzt durchgeführten Konstruktion ist in Abb. 6 ein Oszillogramm der Eigenerrregung eines 1000-kVA-Drehstromgenerators wiedergegeben, das die Zunahme von Erregerstrom i , Erregerspannung e und Wechselspannung E nach dem plötzlichen Kurzschließen eines Widerstandes im Nebenschlußkreise der Erregermaschine entsprechend Abb. 1 darstellt.

Außer den Zeitkonstanten von Generator und Erregermaschine und ihren Magnetisierungskurven braucht also nur der elektromagnetische Anfangszustand von Generator und Erregermaschine bekannt zu sein, um den zeitlichen Ablauf irgend-

Nach diesen Vorbereitungen können wir den zeitlichen Verlauf der Spannungen und Ströme im eigenerrigten Drehstromgenerator beim Arbeiten des Schnellreglers verfolgen. Wir wollen dabei den gefährlichsten Betriebsfall untersuchen, der eintritt, wenn die volle Belastung des Generators durch Auslösen des Drehstromhauptschalters plötzlich abgeschaltet wird. Dann können wir die bisherigen Betrachtungen, die sich auf den im Ständer stromlosen Wechselstromgenerator beziehen, ohne weiteres benutzen.

Der elektromagnetische Zustand des Generators ändert sich bei dieser plötzlichen Entlastung um einen endlichen Betrag, er geht vom Belastungspunkt 0 der Charakteristik von Abb. 7 auf einen Leerlaufpunkt über. Der Spannungsabfall des vorherigen Belastungsstromes durch Streuung und Widerstand im Ständer der Maschine kommt in Fortfall, so daß die Klemmenspannung um diesen Betrag ansteigt. Sie springt vom früheren Werte E_0 auf E_1 . In Abb. 7 ist dieser Wert zu 10% angenommen, er kann bei großer Phasenverschiebung des Belastungsstromes und starker Streuung der Maschine auch erheblich größer sein. Da sich das Hauptfeld im Generator nicht plötzlich ändern kann, so springt gleichzeitig der Erregerstrom vom früheren Werte J_0 auf den kleineren Wert J_1 , der zur Spannung E_1 aus der nunmehr geltenden Leerlaufcharakteristik abgegriffen werden kann. Denn da der Ständerstrom mit seiner starken feldschwächenden Rückwirkung plötzlich abgeschaltet ist, so muß sich der Erregerstrom um einen dieser Rückwirkung entsprechenden Betrag plötzlich vermindern, wenn das Feld konstant bleiben soll. Der Zustand des Generators springt also vom Punkt 0 auf Punkt 1 der Abb. 7.

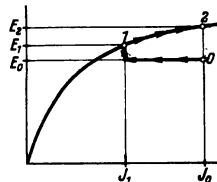


Abb. 7. Unstetiger Sprung von Spannung und Erregerstrom bei plötzlicher Entlastung.

Die Erregerspannung e bleibt im Augenblick der Entlastung konstant, weil das Feld der Erregermaschine, das diese Spannung erzeugt, sich ebenfalls nicht plötzlich ändert, und der Unterschied des Spannungsabfalles in ihrem Anker vernachlässigt wird. Der elektromagnetische Anfangszustand der Maschine liegt somit fest. Wir wollen annehmen, daß sich die Drehzahl von Generator und Erregermaschine nicht wesentlich ändert, was allerdings nur bei sehr gutem Geschwindigkeitsregler der Kraftmaschine der Fall ist. Andernfalls kann man den Einfluß der Drehzahländerung auch nach einem entsprechenden schrittweisen Verfahren berücksichtigen.

Der Erregerstrom J des Generators, der durch das Abschalten künstlich herabgedrückt ist, sucht allmählich wieder bis zu seinem früheren stationären Wert anzuwachsen und steigert dadurch die Klemmenspannung E noch weiter. Sie steigt allmählich gegen den Punkt 2 an. Nun wird aber von der schon im ersten Augenblick viel zu hohen Spannung der Schnellregler beeinflusst und schaltet den Widerstand r im Nebenschlußkreise der Erregermaschine von Abb. 1 vor die Wicklung, so daß diese Maschine sich entregt. Der Verlauf der Erregerspannung wird nach der Methode der Abb. 3 ermittelt und ist in Abb. 8 unten als $e(t)$ eingetragen. Dadurch ist alles gegeben, um nach dem Schema der Abb. 5 den Verlauf von Wechselspannung E und Erregerstrom J bestimmen zu können. Abb. 8 zeigt, daß beide zunächst anwachsen, solange die Erregerspannung e die Ohmsche Spannung RJ überwiegt. Bald aber kehren sie mit abnehmender Erregerspannung um und werden wieder geringer. Schließlich erreicht die Wechselspannung ihren Sollwert E_0 . Hierbei ist so viel Zeit

maschine keineswegs aufgehoben wird, sondern daß diese Zeitkonstanten nach Gl. (4) und (8) den Verlauf der Erscheinungen nach jeder plötzlichen Entlastung vorwiegend bestimmen. Die eigentliche Wirkung des Schnellreglers, die durch das Arbeiten seiner Zitterkontakte bedingt wird, setzt bei dieser groben Störung des Maschinengleichgewichts vollständig aus. Sie ließe sich nur durch außerordentliche kleine Zeitkonstante der Erregermaschine oder eine sehr starke Dämpfung im Schnellregler aufrecht erhalten, was aber wieder anderweitige Verzögerungen hervorrufen würde. Abb. 9 zeigt an der Kurve für e , daß die Zitterwirkung erst nach Ablauf einer vollen Schwingungsperiode nach der Entlastung wieder einsetzt. Sie verzögert alsdann das Erreichen des Sollzustandes, verhindert aber gleichzeitig das dauernde Überregulieren der Erregerspannung.

Andere Regelvorrichtungen, die den Vorschaltwiderstand im Nebenschlußkreise nicht plötzlich öffnen, sondern ihn nur langsam verstellen, lassen natürlich noch stärkere Spannungsschwankungen nach einer plötzlichen Entlastung der Maschine entstehen¹⁾. Eine bemerkbare Beschleunigung des Regulierungsvorganges kann man dagegen erzielen, wenn man die Erregermaschine mit Fremderregung betreibt, beispielsweise von einer zweiten selbsterregten Hilfserregermaschine aus. Unter der Wirkung der festen Spannung dieser letzteren folgt die Erregerspannung der äußeren Einwirkung viel schneller, so daß kein derart starkes Überregulieren der Wechselstrommaschine eintritt. Erhebliche Schwingungen treten aber auch dann noch auf, da die Zeitkonstanten von Erregermaschine und Wechselstrommaschine stets endlich bleiben.

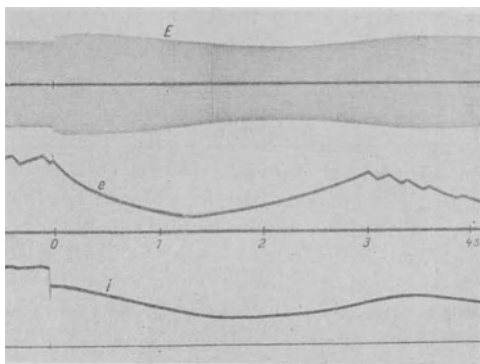


Abb. 9. Oszillogramm von Spannung und Strom des gleichen Generators wie Abb. 8.

Zusammenfassung.

Auf Grund zweckmäßig gewählter Vereinfachungen werden die elektromagnetischen Gleichungen aufgestellt, denen die Erregerspannung und die Wechselspannung von Drehstromgeneratoren nach Schaltvorgängen gehorcht. Die schrittweise Integration dieser Beziehungen für den Fall der plötzlichen Entlastung zeigt, daß Spannungen und Ströme in der Maschine bis zum Eintritt eines neuen Beharrungszustandes starke unharmonische Pendelungen ausführen. Ihre Größe und Dauer hängen im wesentlichen von den Zeitkonstanten des Maschinensatzes ab. Die Spannung steigt um hohe Prozentsätze über die Sollspannung, die Pendeldauer beträgt mehrere Sekunden. Beide können nach dieser Methode quantitativ vorausberechnet werden.

¹⁾ E. J. Burnham, Journ. Am. Inst. El. Eng. 1925. S. 579 gibt ebenfalls Aufnahmen der unerwartet großen Spannungsänderungen beim Regulieren.

Zur Theorie des Durchschlages flüssiger Dielektriken.

Von Andreas Gyemant.

Mit 3 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium des Kabelwerkes
der Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Gartenfeld.

Eingegangen am 9. September 1925.

1. Der intermittierende Verschiebungsstrom.

Über den Vorgang des elektrischen Durchbruches von Isolatoren macht man sich wohl die beste Vorstellung, wenn man sich die Art der elektrischen Leitung, welche durch das hohe Feld erzeugt wird, vergegenwärtigt. Die elektrische Leitung geschieht im allgemeinen auf zwei verschiedenen Arten, entweder durch Konvektion oder durch Verschiebung. Bei der ersten Art befinden sich freibewegliche geladene Teilchen: Elektronen und Ionen im Felde und legen darin kürzere oder längere Strecken zurück; bei der zweiten werden die soeben genannten Bausteine im Molekularverbande zusammengehalten, es ist zunächst höchstens eine Bewegung innerhalb der Molekeln möglich. Die Maxwell'sche Theorie unterscheidet die beiden Arten bekanntlich als Leitungs- und Verschiebungsstrom.

Der Leitungsstrom ist nach dem Gesagten in einem Punkt wesentlich vom Verschiebungsstrom abweichend, nämlich bezüglich seiner Dauer. Während eine Leitung durch Konvektion durch

$$i = \kappa \mathcal{E}$$

gegeben ist, ist bekanntlich der Verschiebungsstrom durch

$$4\pi\epsilon\dot{\mathcal{E}}$$

gegeben. Einer zeitlich konstanten Feldstärke dürfte somit keine von Null verschiedene Verschiebungsstromstärke zugeordnet werden.

Nun ist aber folgendes denkbar. Ein Elektron kann sich aus nicht ionisierbaren Molekeln, wie etwa Benzol bei noch so starker Erhöhung des Dipolmomentes nicht vollständig entfernen: eine Trennung mit nachfolgender freier Wanderung ist also nicht denkbar. Jedoch ist es durchaus möglich, daß die in Kettenform angeordneten Dipole so stark deformiert werden, daß das Elektron der einen Molekel stärker von dem Felde des Nachbardipols ergriffen wird als von dem Felde der eigenen Molekel. Dann wird es zur Nachbarmolekel hinüberspringen und derselbe Vorgang wird sich gleichzeitig an der ganzen Kette und somit im ganzen Dielektrik wiederholen, und zwar nicht nur in räumlicher, sondern auch in zeitlicher Folge. Mit anderen Worten: die elektrische Verschiebung kann auf diese Weise in eine dauernde elektrische Leitung übergehen, die auch einem konstanten $\mathcal{E}$ entspricht. Man könnte diese Art Leitung intermittierenden Verschiebungsstrom nennen.

Der elektrische Durchschlag, dem ja eine bestimmte Stromstärke entspricht, kann demnach auch in zweifacher Weise erfolgen. Erstens kann durch das Feld die Anzahl der freibeweglichen Ladungen gesteigert werden, wodurch im Isolator eine endliche Leitung durch Konvektion ermöglicht wird. Diese Möglichkeit ist typisch bei Gasen durch den Vorgang der Stoßionisation verwirklicht. Die zweite Art wäre der intermittierende Verschiebungsstrom, der, wie soeben gezeigt, bei hohen Feldstärken aus der gewöhnlichen Polarisierung hervorgehen kann. Derselbe wäre bei festen, aber insbesondere bei flüssigen Isolatoren denkbar, da in festen Körpern nach K. W. Wagner¹⁾ das thermoelektrische Gleichgewicht eine ausschlaggebende Rolle spielt. Erwähnt sei noch, daß ein so gedachter Durchschlag durch lokale Wärmeentwicklung teilweise Verkohlungen bewirken wird und damit sekundär einem gewöhnlichen Konvektionsstrom Platz macht.

Über den Mechanismus des Durchschlages nach der zweiten Art bei homogenen Dielektriken soll an anderer Stelle das weitere gesagt werden. Hier möchte ich nur kurz ein, wenn auch recht grobes und angenähertes Modell dieses Durchschlages beschreiben. Es handelt sich um eine experimentell wohlbekannte Art des Durchschlages, für den ich im folgenden eine Theorie geben möchte. Man wird sehen, daß der angenommene Mechanismus tatsächlich ein Modell für den vorhin besprochenen Durchschlag darstellt und daher auch von allgemeinerem Interesse sein dürfte, als es zunächst in Anbetracht der Eigenart des in Rede stehenden Falles den Anschein hat.

Es ist bekannt, daß staub- oder faserförmige Verunreinigungen die Durchschlagfestigkeit von Flüssigkeiten bedeutend herabsetzen. So konnte z. B. I. Almy²⁾ die Durchschlagsspannung von Xylol durch Filtrieren an einer Tonzelle bis auf den siebenfachen Betrag erhöhen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Fasern hauptsächlich durch den Feuchtigkeitsgehalt schädlich sind. Der Einfluß von emulgiertem Wasser auf die Durchschlagsspannung von Transformatorenöl ist von R. M. Friese³⁾ eingehend untersucht worden. Er fand mit zunehmendem Wassergehalt eine sehr schnell abnehmende Durchschlagfestigkeit, welche dann bei weiterer Erhöhung der Wasserkonzentration auf etwa gleicher Höhe blieb. Diese starke Änderung weist darauf hin, daß die Beeinflussung des Mechanismus durch das Wasser eine eingreifende sein muß und nicht nur etwa die Bedeutung einer Korrektur hat.

Das Wasser ist in diesen Fällen nicht nur als gelöst zu betrachten, da seine eigentliche Löslichkeit in diesen organischen Stoffen sehr gering ist, sondern auch als emulgierter Bestandteil. Es ist in Form kleiner Kügelchen vorhanden. Diese Kügelchen bilden gutleitende Punkte in einem nichtleitenden Medium, die Emulsion ist also den homogenen Flüssigkeiten analog, welche letztere sozusagen eine Ansammlung von leitenden Molekeln im Vakuum darstellen.

Der Mechanismus der Feldwirkung soll nun auch hier in einer Deformation, und zwar Dehnung der Wasserkügelchen in der Feldrichtung und nachfolgender Entladung zwischen benachbarten Teilchen bestehen. Daß eine solche Dehnung stattfindet, ist nicht ohne weiteres klar und bedarf einer besonderen Begründung. Wir werden zeigen, daß sie sich durch elektrostatische Prinzipien begründen läßt und daß man

¹⁾ K. W. Wagner: Journ. Am. Inst. El. Eng. 41. 1034. 1922.

²⁾ I. Almy: Ann. d. Physik (4) 1, 508. 1900.

³⁾ R. M. Friese: Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 1, 41. 1921.

auch quantitativ den Zusammenhang zwischen Feldstärke und stattfindender Streckung ermitteln kann.

Durch die Dehnung nähern sich einander die Enden der Wasserteilchen, so daß ein Durchschlag von allerkleinsten Fünkchen zwischen ihnen ermöglicht wird. Dies wird dem Überspringen von Elektronen zwischen den Molekeln des Isolators entsprechen. Eine exakte Behandlung dieses intermizellaren Funkenüberganges ist, wie noch näher gezeigt werden soll, wesentlich schwieriger als die Deformationsfrage und auch noch nicht in lückenloser Weise durchgeführt. Immerhin führen die Betrachtungen durchaus zu einem Ergebnis, welches mit dem Tatsachenmaterial in guter Übereinstimmung ist.

Wie sich dieser Durchbruchmechanismus im einzelnen ausbildet, soll im folgenden etwas ausführlicher dargestellt werden.

2. Die Deformation der Teilchen.

Die elektrische Energie jedes Systems strebt einem Minimum zu. Die Energie des Dielektriks wird um so geringer, je stärker es polarisiert ist. Die Polarisation eines Körpers hängt von seiner Form ab, sie ist im allgemeinen um so größer, je mehr die Form in Richtung des Feldes gestreckt ist: dann tritt nämlich der störende Einfluß der freien Ladungen immer mehr in den Hintergrund. Ist der Körper flüssig, dann wird andererseits die Oberflächenenergie mit zunehmender Streckung ebenfalls zunehmen, wodurch der Deformation eine Grenze gesteckt wird.

Die Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Kräften läßt einen Schluß auf die geometrische Form der Flüssigkeit zu, wie solche Berechnungen in der Kapillaritätstheorie üblich sind. Jedoch ist dort die Problemstellung wesentlich einfacher, indem als äußere Kraft die Schwere wirkt, deren Potentialänderungen bei Variation der Oberfläche in sehr einfacher Weise von den Lagekoordinaten der Oberfläche abhängen. Hier dagegen handelt es sich um die Änderung der Polarisation bei bestimmter Körperform durch Variation der Oberfläche. Die Berechnung derselben in allgemeiner Fassung stößt aber auf so große Schwierigkeiten, daß die Ermittlung der wirklichen Oberfläche nur schwer durchführbar sein dürfte.

Man kann indessen die Fragestellung sehr vereinfachen, wenn man den Ansatz macht, daß die Gleichgewichtsform ein Rotationsellipsoid sei. Damit ist nämlich zweierlei gewonnen:

1. ist die Polarisation eines Rotationsellipsoids, falls die Drehachse in die Feldrichtung fällt, bekannt, während sie für alle anderen Körperformen erst besonders ermittelt werden müßte;

2. ist bei Festhaltung des Ansatzes nur eine einzige Variationsart möglich, nämlich eine Vergrößerung resp. Verminderung der Exzentrizität e bei konstantem Volum. Die Änderung der Polarisation bei einer Variation δe ist aber bekannt, ebenso die entsprechende Änderung der Oberflächenenergie, so daß die Aufgabe ohne weiteres gelöst werden kann.

Damit ist natürlich die Richtigkeit des Ansatzes nicht erwiesen. Im Gegenteil, ich halte es für wahrscheinlich, daß er nur angenähert gültig ist. Was für ihn spricht, ist die recht befriedigende Übereinstimmung der aus ihm gezogenen Folgerungen mit den diesbezüglichen experimentellen Befunden von Friese. Immerhin halte ich diese spezielle Lösung für eine provisorische, die durch eine bessere ersetzt werden müßte.

Nach diesen Vorbemerkungen mag kurz die mathematische Darstellung folgen. Die Gleichung des Ellipsoids sei

$$\frac{\varrho^2}{b^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1. \quad (1)$$

Die Polarisation des Rotationsellipsoids ($x = \text{Drehachse}$) für $\mathfrak{E}_0$ als in die x -Achse fallende äußere Feldstärke, wie sie im vom Ellipsoid unbeeinflussten Raum herrscht, lautet:

$$\mathfrak{P} = \frac{\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} - 1}{4\pi} \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} - 1\right) \left(\frac{1}{e^2} - 1\right) \left(\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1\right)}, \quad (2)$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante des Ellipsoids, ε' die des umgebenden Mediums ist. Die Polarisation des ganzen Ellipsoids ist somit:

$$\frac{4\pi}{3} r^3 \mathfrak{P},$$

wo $r = \text{ursprünglicher Kugelradius}$; und seine Energie:

$$-\frac{2\pi}{3} r^3 \mathfrak{P} \mathfrak{E}_0. \quad (2a)$$

Für die Oberflächenenergie gilt der Ausdruck:

$$\gamma \left(2\pi b^2 + \frac{2\pi a b}{e} \arcsin e \right),$$

wo $\gamma = \text{Oberflächenspannung}$. Da das Volum stets konstant bleiben soll, so ist

$$r^3 = b^2 a.$$

Die Oberflächenenergie geht damit nach Einführung der Exzentrizität über in:

$$2\pi r^2 \gamma \left(\sqrt[3]{1-e^2} + \frac{\arcsin e}{e \sqrt[3]{1-e^2}} \right). \quad (3)$$

Die Summe der Ausdrücke (2a) und (3) gibt die Gesamtenergie. Differenziert man sie nach e , setzt den erhaltenen Ausdruck Null und führt statt e eine neue Variable:

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt[3]{1-e^2}}$$

ein, wobei also α das Verhältnis der halben Drehachse a zu r , also die stattgehabte Streckung mißt, so erhält man α als Funktion des Ausdrucks $\frac{r \mathfrak{E}_0^2}{\gamma}$. Führt man die Rechnung zahlenmäßig durch, indem für $\varepsilon = 81$ und für $\varepsilon' = 2,25$, der Durchschnittswert der Dielektrizitätskonstante für Transformatorenöl gesetzt wird, so erhält man den durch Kurve a in Abb. 1 dargestellten Zusammenhang zwischen $\frac{r \mathfrak{E}_0^2}{\gamma}$ und α .

Es möge erwähnt werden, daß für $3 < \frac{r \mathfrak{E}_0^2}{\gamma} < 6$ jedem Wert der Variablen zwei α zugehören, die Energiekurven besitzen in diesem Bereich des Parameters zwei Minima. Da jedoch die eine Gruppe der α -Werte (Kurve b) sehr flachen Einbuchtungen der Energiekurven entspricht, so ist anzunehmen, daß bei kleinen Kugeln, welche der Deformationswirkung mit relativ großer Geschwindigkeit folgen, diese Gleich-

gewichtswerte leicht übersprungen werden und letztere demnach nur als labile Lagen aufzufassen sind. Der weiteren Betrachtung ist nachher die Kurve *a* zugrunde gelegt. Nimmt jedoch der Teilchenradius größere Werte an, so ist denkbar, daß wegen der

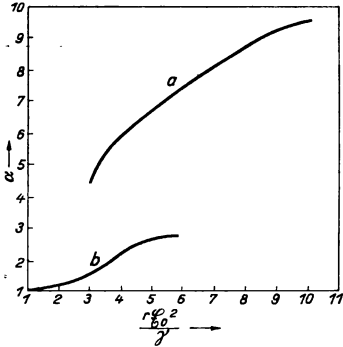


Abb. 1.

geringeren Deformationsgeschwindigkeit die Kurve *b* zur Geltung kommt, welche durchweg geringeren Deformationen entspricht. Wenn auch die Bedeutung dieser doppelten Möglichkeit eine hypothetische ist, so ist es doch bemerkenswert, daß unter Umständen zwei Gleichgewichtslagen den Bedingungen der Aufgabe genügen können.

Eine vollständige Berührung der Teilchen ist, wie erwähnt, zum Durchschlag nicht erforderlich, indem schon vorher kleine Büschelentladungen zustande kommen werden. Im nächsten Abschnitt werden hierüber einige quantitative Überlegungen mitgeteilt, welche jedoch

nicht ausreichen, um genau berechnen zu können, welcher Grad von Streckung bei gegebener Entfernung der Teilchen zum Durchschlag genügt.

Um eine möglichst gute Anpassung der theoretischen Kurve an die Erfahrung herzustellen, soll angenommen werden, daß etwa 60 bis 70% der durchschnittlichen

Entfernung durch die Dehnung überbrückt zu werden braucht. Setzt man $r = 2 \cdot 10^{-3}$ cm, was mit der von Friese gefundenen Größenordnung übereinstimmt und setzt γ schätzungsweise $= 5$, dann gilt jeweils für die durchschnittliche Entfernung zweier Teilchen

$$d = 1,5 \alpha \cdot 2r.$$

Aus der Kurve *a* ermittelt sich zu jedem E_0 ein zugehöriges d . Zwischen d und der Konzentration des Wassers c (Verhältnis des Wasservolums zum Gesamtvolum) besteht der Zusammenhang

$$c = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r}{d} \right)^3.$$

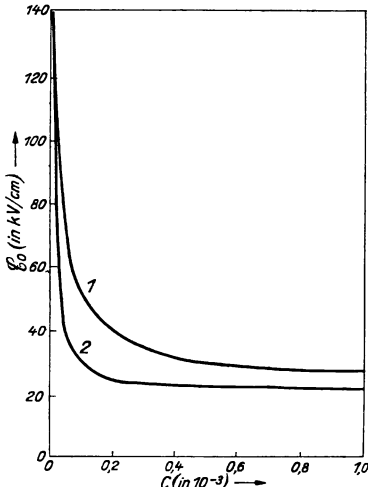


Abb. 2.

Also hat man zu jedem E_0 ein bestimmtes c . Trägt man die zusammengehörigen Werte in einer Kurve auf, so ergibt sich der Verlauf 1 auf der Abb. 2. Daneben steht die Kurve 2, welche Friese experimentell fand, indem er die Durchschlagsfeldstärke in Abhängigkeit von dem Wassergehalt feststellte.

Der charakteristische Gang beider Kurven, wie auch die Absolutwerte sind in genügender Übereinstimmung. Unbefriedigend bleibt immerhin, daß gerade der Faktor 1,5 eingeführt wurde, obwohl die Übereinstimmung der ganzen Kurven nach Festsetzung eines Faktors für die Richtigkeit der Theorie spricht. Wie man hierüber genaueres aussagen könnte, sollen die folgenden Andeutungen zeigen.

3. Die Entladung zwischen benachbarten Teilchen.

Die Feldstärke zwischen zwei Ellipsoiden ist durchweg inhomogen, indem jene Feldstärke, welche von den polarisierten Ellipsoiden herrührt, zu der konstanten äußeren Komponente hinzutritt. Die erstgenannte Komponente nimmt mit zunehmender Entfernung von dem Ellipsoid sehr rasch ab. Es soll im folgenden die maximale Feldstärke berechnet werden, denn offenbar gilt diese als Durchbruchfeldstärke. Wir gehen dabei von dem Potential eines gleichmäßig mit Raumladung erfüllten Rotationsellipsoids auf einen in Richtung der Drehachse gelegenen Aufpunkt aus. Dieses errechnet sich sehr einfach folgenderweise (Abb. 3). Das Volumelement bei B lautet in Zylinderkoordinaten

$$d\varphi dx \varrho d\varrho.$$

Sein Beitrag zur Kräftefunktion ist:

$$\frac{d\varphi dx \varrho d\varrho}{r}.$$

Da

$$r dr = \varrho d\varrho,$$

so wird dieser Beitrag:

$$d\varphi dx dr.$$

Nach φ integriert:

$$2\pi dx dr.$$

Nach r integriert:

$$2\pi dx [\sqrt{\varrho^2 + (l-x)^2} - (l-x)].$$

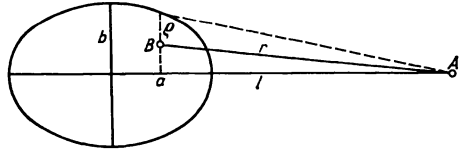


Abb. 3.

Aus (1) x für ϱ und e statt $\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$ substituiert, sowie nach x integriert, ergibt zunächst:

$$2\pi \int_{-a}^{+a} (\sqrt{b^2 + l^2 - 2lx + e^2 x^2} - l + x) dx$$

und ausgeführt:

$$2\pi \frac{1-e^2}{e^2} \left(al + \frac{e^2 a^2 - l^2}{2e} \ln \frac{l+ea}{l-ea} \right). \quad (4)$$

Der Gradient dieses Ausdrucks mit der Polarisierung multipliziert, ergibt das Potential des polarisierten Ellipsoids auf den Aufpunkt A . Man erhält aus (4) durch Differenzieren

$$4\pi a \Im \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{l}{2ea} \ln \frac{l+ea}{l-ea} - 1 \right). \quad (5)$$

Der negative Differentialquotient des Ausdrucks (5) gibt endlich die Feldstärke:

$$4\pi a \Im \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{l - \frac{e^2 a^2}{l}} - \frac{1}{2ea} \ln \frac{l+ea}{l-ea} \right). \quad (6)$$

Die maximale Feldstärke hat man für $l = a$, also:

$$4\pi \Im \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{1-e^2} - \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right),$$

deren limes für $e = 1$, $4\pi \Im$ lautet. Die in Betracht kommenden Werte für e gemäß Kurve a in Abb. 1 entsprechen durchweg diesem Grenzwert.

Andererseits wird aus (2) für $e = 1$, $\Im = \frac{\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} - 1}{4\pi} \mathfrak{E}_0$, so daß die maximale Feldstärke das $\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$ -fache von $\mathfrak{E}_0$ wird, also etwa das 36fache. Nun findet Friese für den

Grenzwert der Durchbruchfeldstärke über 10^6 Wasser 22 kV/cm (die theoretische Kurve gibt 27 kV/cm an), so daß die maximale Feldstärke 790 kV/cm wäre, während Friese bei bestens gereinigtem Transformatorenöl etwa 300 kV/cm Festigkeit findet. Es ist also ersichtlich, daß durch die angenommene Streckung die maximale Feldstärke hinreichend ansteigt, so daß der Durchschlag noch vor der eigentlichen Berührung möglich wird.

Man kann sich noch überzeugen, daß die gedachte „Spitzenwirkung“ bei kugelförmiger Gestalt der Teilchen entfernt nicht ausreicht, um einen Durchschlag herbeizuführen. Die Feldstärke aus der Polarisierung beträgt an den Kugelenden $\frac{8\pi}{3} \mathfrak{P}$ und es ist $\mathfrak{P} = \frac{3}{4\pi} \mathfrak{E}_0$, so daß die maximale Feldstärke das Dreifache der äußeren Feldstärke ausmacht, was in unserem Fall 66 kV/cm wäre, also zum Durchbruch keineswegs genügt.

Zur Vollständigkeit der Lösung fehlt aber noch die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der erforderlichen Größe der Durchbruchfeldstärke und der Länge der Funkenstrecke. Bekanntlich nimmt in demselben Problem bei Gasen die maximale Feldstärke mit zunehmender Funkenstrecke zunächst ab und dann wieder zu. Diese Verhältnisse sind aber auf Flüssigkeiten ohne weiteres nicht übertragbar. Aber jedenfalls läßt sich folgendes sagen. Es ist nicht ganz richtig, wenn man bei inhomogenen Feldern die maximale Feldstärke als das Ausschlaggebende ansieht. Man könnte eher an das Umgekehrte denken, daß nämlich jede Schicht auf Durchbruch belastet werden muß, damit die ganze Strecke durchschlägt, eine Auffassung, welche in folgerechter Weise z. B. von Benischke vertreten wird. Danach wäre also die minimale Feldstärke als charakteristisch anzugeben. Jedoch verlangt diese Auffassung eine weitgehende Unabhängigkeit der Schichten voneinander, was sicher nicht der Fall ist. Wenn man also auch der maximalen Feldstärke ihre Bedeutung nicht entziehen wird, so muß logischerweise der Einfluß der schwächer beanspruchten Stellen mitberücksichtigt werden, und zwar in dem Sinne, daß je länger die ganze Strecke und je inhomogener das Feld, um so höhere maximale Feldstärke zum Durchbruch erforderlich ist. Das Verhältnis $2a/d$ dürfte demnach keine Konstante sein, wie im vorigen Abschnitt angenommen, müßte vielmehr mit steigendem d ebenfalls zunehmen. Aber erst eine quantitative Ermittlung dieser Verhältnisse würde die Lücke, welche im vorigen Abschnitt übrigblieb, vollständig schließen. Dann würde nämlich zu jeder Wasserkonzentration, also zu jeder Durchschnittsentfernung d genau die zugehörige Streckung α ermittelt werden können. Die hier gemachten Betrachtungen tragen immerhin etwas zur Klärung der Frage bei.

Zusammenfassung.

Es wird der elektrische Durchschlag in flüssigen Dielektriken vermittelt eines intermittierenden Verschiebungsstromes geschildert und am Modell eines emulsionsartigen flüssigen Isolators näher erläutert. Der Durchschlag in letzterem erfolgt durch Dehnung der emulgierten Teilchen zu Rotationsellipsoiden mit nachfolgender Entladung zwischen den benachbarten Teilchen. Die gemachten Annahmen werden mathematisch entwickelt und an der Erfahrung bestätigt.

Zustand und Veränderung der Struktur des Ackerbodens.

Von **Werner Nitzsch.**

Mit 28 Textabbildungen.

Mitteilung aus der Versuchs- und Lehranstalt für Bodenfräskultur der
Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. Gieshof bei Neubarnim.

Eingegangen am 7. September 1925.

I. Begründung der Versuchsanstellung und Fragestellung.

Die Motorisierung der Landwirtschaft und die technische Durchbildung der Bodenbearbeitungsmaschinen ermöglicht es immer mehr,

1. den Boden nur dann zu bearbeiten, wenn er dazu am besten geeignet ist, d. h. den nötigen Feuchtigkeitsgrad usw. hat,
2. den Boden so zu bearbeiten, daß er für die Pflanze möglichst die besten Wachstumsbedingungen schafft.

Die Erfahrungen und Begriffe zu dem letzteren Prinzip fehlen noch zum allergrößten Teil, da es bislang mit Pferd, Pflug, Egge usw. nicht möglich ist über eine bestimmte Dichtigkeitsgrenze zu lockern.

So kommt es, daß wir heute noch gar nicht wissen können, bis zu welchem Lockerheitsgrad Pflanzen überhaupt wachsen und bei welchem Lockerheitsgrad sie die besten Erträge geben. Wir wissen nicht einmal recht, ob überhaupt die Lockerung bzw. Zerkleinerung des Bodens oder vielleicht gar die durch die verschiedenen Bodendichten bedingten andersartigen Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse wesentlicheren Anteil an der Gestaltung des Flächenertrages haben.

Die vorliegende Arbeit bemüht sich zu untersuchen, in welchem Maße mit verschiedener Bodendichte die Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse des Ackerfeldes geändert werden. Sie sucht dann weiter noch darüber Rechenschaft zu geben, wie und wieweit sich die angedeuteten Gesetzmäßigkeiten während der Vegetationszeit verschieben. Die Flächenerträge der Parzellen, auf denen die Messungen durchgeführt wurden, geben dann zum Schlusse noch einen Anhaltspunkt, in welcher Richtung unsere Bestrebungen bei der Bodenbearbeitung zu gehen haben und wo wohl das Optimum der Wachstumsbedingungen liegt.

II. Methodik der Untersuchungen.

Zur Durchführung der angedeuteten Ziele erschien es notwendig, nach einer Methode zu suchen, die von ein und der gleichen Bodenprobe möglichst viele Eigenschaften zahlenmäßig zu bestimmen gestattet. Die Methode mußte außerdem möglichst große Volumen Boden verarbeiten, um die Schwankungen in den Ergebnissen

der einzelnen Messungen wenigstens so weit zu reduzieren, als es bei den Untersuchungen einer derart labilen und schwierigen Substanz wie der des Ackerbodens überhaupt möglich ist. Sie mußte weiterhin in der Ausführung so einfach wie möglich sein, um die Vornahme einer recht großen Zahl von Messungen zu gestatten.

Von den üblichen Methoden erschien die von H. Burger¹⁾ am besten geeignet. 1000 cm³ fassende Stechzylinder werden vorsichtig in den Boden eingetrieben und 1 l in natürlicher Lagerung entnommen. Die Probe wird zur späteren Feststellung des Wassergehaltes gewogen, zur Bestimmung der Wasserkapazität 24 Stunden ins Wasser gestellt und alsdann läßt man sie eine Stunde an der Luft abtropfen. Durch Trocknen wird dann weiter der Gehalt an Bodensubstanz bestimmt. Burger zerkleinerte nun die trockene Bodensubstanz zur Bestimmung des Steingehaltes. Für die hier untersuchten Böden war das nicht notwendig, da kaum Steine vorkommen. Es wurde deshalb gleich die ganze Probe in Wasser 12 Stunden eingeweicht, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und nach der Abkühlung das Volumen der Bodensubstanz und ihr spezifisches Gewicht im Pyknometer bestimmt.

Durch entsprechende Kombination der gemessenen Werte waren folgende Größen zahlenmäßig zu erfassen:

1. absolutes Porenvolumen, als Summe sämtlicher Hohlräume im trockenen Boden,
2. relatives Porenvolumen, als Summe der im frischen Boden bei der Probenahme vorhandenen Hohlräume,
3. Luftkapazität, das Volumen der nicht kapillarwirkenden Hohlräume,
4. Wasserkapazität (das Volumen) der kapillaren Hohlräume, oder die Menge des in 24 Stunden aufgenommenen und nach einstündigem Abtrocknen noch festgehaltenen Wassers,
5. Wassergehalt des Bodens bei der Probenahme,
6. spezifisches Gewicht (wirkliches) der Bodensubstanz

Wassergehalt und Wasserkapazität sind in den folgenden Tabellen in Volumenprozenten angegeben; für physikalische Untersuchungen ist dies sicher richtiger als die sonst mehr übliche Angabe in Gewichtsprozenten.

Die untersuchten Böden sind teils leichtere, teils recht schwere alluviale Sekundärböden des Oderbruchs. Die Probenahme erfolgte, soweit nichts anderes angegeben, aus einer Tiefe von 2 bis 15 cm.

III. Die Bodensubstanz als physikalischer Körper.

Die Tabellen 1 bis 6 zeigen, daß in der Größe der spezifischen Gewichte bei den einzelnen Messungen nicht unerhebliche Schwankungen auftreten. Es muß also von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob die verschiedenen Werte überhaupt vergleichbar sind oder ob Proben mit geringerem spezifischen Gewicht sich z. B. durch höheren Humusgehalt o. dgl. auszeichnen. Da Humus eine sehr hohe, natürliche Wasserkapazität hat, müßten auch diese Proben eine höhere Wasserkapazität und ein größeres Porenvolumen besitzen. Die Tabellen 1 und 2, 4 und 5 zeigen, daß die Größe des spezifischen Gewichtes der einzelnen Serien auch schwankt. Die Richtigkeit der obigen Annahme wird dadurch erheblich in Zweifel gestellt, denn auf den kleinen Probenzellen der Meßstellen, innerhalb weniger m² ausgesucht gleichmäßigen

¹⁾ Anm.: Siehe Literaturangabe am Schluß dieser Arbeit.

Bodens, kann wohl schwerlich die Zusammensetzung der Ackerkrume solchen Schwankungen unterliegen.

Abb. 1 gibt die Werte der Messungen von Tabelle 3 geordnet nach der Größe des Porenvolumens und der Wasserkapazität der einzelnen Proben und deren spezifischem Gewichte. Man kann sicher keine Tendenz in dem oben angedeuteten Sinne erkennen. Die Linienführung zeigt ein wirres Durcheinander, ein Spiel des Zufalls.

Es ist anzunehmen, daß die Schwankungen nicht nur auf Bodenungleichheiten zurückzuführen sind, sondern auch, und wohl zum größten Teil, auf kleine Fehler und Ungenauigkeiten in der Ausführung und in der Methodik der Messungen. Bei der Schwierigkeit jeglicher bodenphysikalischen Messungen ist dies ja auch nicht anders zu erwarten.

Der Satz Wollnys¹⁾, daß „die Unterschiede in den Wasserkapazitäten der Böden ungleich geringer sind als nach ihrer Zusammensetzung erwartet werden sollte“, trifft also auch für natürliche Ackerböden zu.

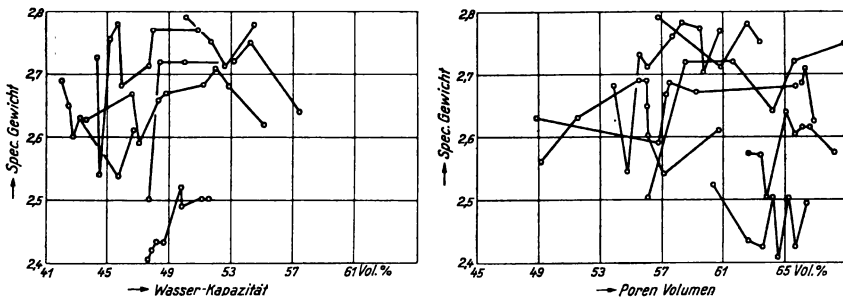


Abb. 1. (Werte der Tabelle 3, Lehm Boden unbestellt.) Beziehungen des spezifischen Gewichts zum Porenvolumen bzw. zur Wasserkapazität.

Die Bodensubstanz kann also mit entsprechenden Voraussetzungen und Einschränkungen als ein in sich gleichbleibender nur physikalisch raum- und flächenhaft wirkender Körper angesehen werden.

A. Der Strukturzustand des Ackerbodens, in seinem Einfluß auf dessen Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse.

Wenn nun für einen jeweils gegebenen Boden die Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse studiert werden sollen, so können dafür evtl. verschiedene Faktoren der gemessenen Werte einen Maßstab geben. Für die Wasserverhältnisse ist vielleicht neben dem veränderlichen jeweiligen Wassergehalt auch die stabilere Wasserkapazität von Bedeutung. Für die Durchlüftung ist das relative Porenvolumen der Rahmen, in dem sich die Schwankungen nach oben und unten abspielen müssen.

Zuerst nun sollen einmal die Wasserverhältnisse einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

¹⁾ E. Wollny, Untersuchungen über die Wasserkapazität der Bodenarten. Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik.

IV. Wassergehalt und Wasserkapazität.

Die Wasserkapazität gibt die jeweilige Menge Wasser an, die unter bestimmten Bedingungen maximal vom Boden aufgenommen und festgehalten werden kann. Sie erscheint deshalb geeignet, als Fixpunkt in dem dauernden Steigen und Fallen

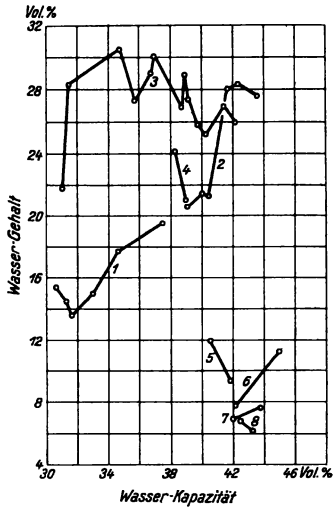


Abb. 2. (Werte der Tabelle 1, Sandboden mit Roggen.) Beziehungen des Wassergehaltes zur Wasserkapazität. (1—3 Einzelwerte der entspr. Serien, 3 aus gefrorenem Boden nach mehreren Frosttagen, 4—8 Mittelwerte.)

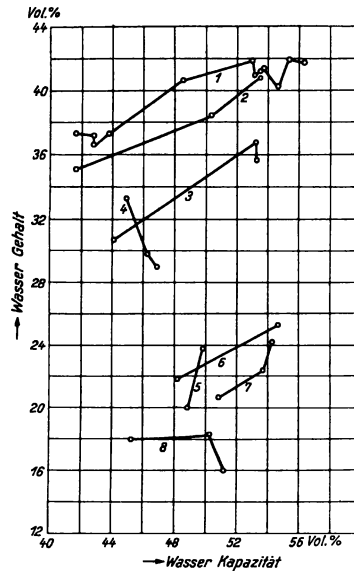


Abb. 3. (Werte der Tabelle 2, Tonboden mit Weizen.) Beziehungen des Wassergehaltes zur Wasserkapazität. (1 Einzelwerte, 2—8 Mittelwerte jeder Serie.)

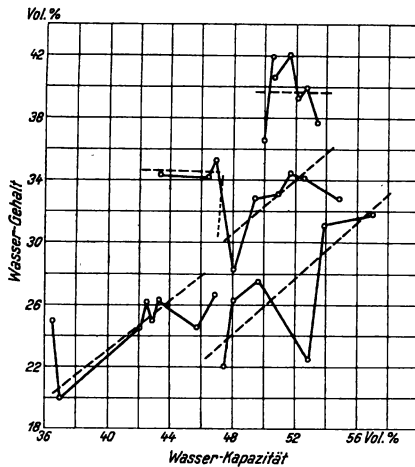


Abb. 4. (Werte der Tabelle 3 A, Lehm Boden unbestellt.) Beziehungen des Wassergehaltes zur Wasserkapazität. — — — Tendenzkurve.

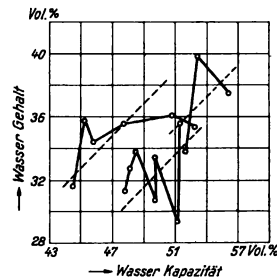


Abb. 5. (Werte der Tabelle 3 B, Lehm Boden unbestellt.) Beziehungen des Wassergehaltes zur Wasserkapazität. — — — Tendenzkurven.

des Wassergehaltes im Ackerfelde einen Maßstab zu geben. Eigentlich müßten wohl sämtliche Proben einer Serie von Messungen, die von der gleichen Parzelle zu gleicher Zeit und aus gleicher Tiefe entnommen wurden und die den gleichen Witterungseinflüssen ausgesetzt waren, gleichen Wassergehalt haben. Es ist dies nur der Fall, wenn die Bearbeitung überall gleichwertig war, sonst zeigt es sich, daß das Wasser sich dort länger hält, wo ihm eine größere Menge feinsten Hohlräume zur Verfügung steht.

Der Wassergehalt ist also eine Funktion der Wasserkapazität.

Die Abb. 2 bis 5 beweisen, daß diese Behauptungen richtig sind und der Wassergehalt der Wasserkapazität annähernd proportional ist. Bei sehr hohen Wassergehalten scheint dieses Prinzip in seiner Deutlichkeit zu verschwinden.

V. Wasserkapazität und Bodenstruktur.

Welche Beziehungen bestehen nun aber zwischen der Wasserkapazität, das ist der Summe der kapillaren Hohlräume und der Summe der Gesamthohlräume, dem absoluten Porenvolumen? Aus den Kurven 6 bis 11 geht hervor, daß die

nicht kapillaren Hohlräume erst von einem bestimmten Lockerheitsgrade an erheblich zunehmen und dabei dann immer mehr die kapillaren verdrängen.

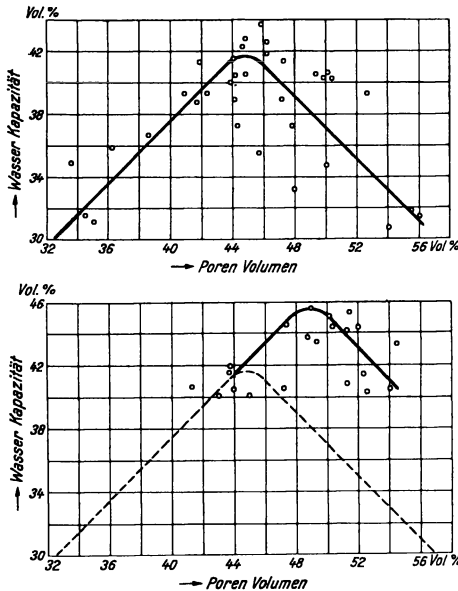


Abb. 6. (Werte der Tabelle 1, Sandboden mit Roggen.) Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen. Oben Werte der Messungen vom 25. 10. 24—21. 5. 25, unten vom 5. 6.—10. 7. 25.

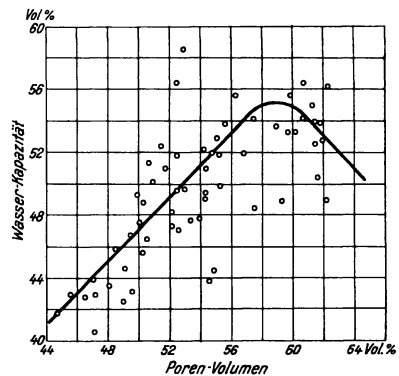


Abb. 7. (Werte der Tabelle 2, Tonboden mit Weizen.) Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen.

Mit zunehmendem Porenvolumen, d. h. mit steigender Lockerheit vergrößert sich auch die Wasserkapazität des Bodens. Von einer bestimmten, durch die örtlichen Verhältnisse gegebenen Grenze an nimmt sie dann weiterhin stark ab.

Die Lage des Wendepunktes wird nicht nur durch die Zusammensetzung der Bodensubstanz, sondern noch durch verschiedene andere Faktoren gegeben. Bei

dem leichten lehmigen Sandboden (Tabelle 1) hat sich z. B. der Wendepunkt im Laufe der Zeit nach oben verschoben. Außer mit der Durchwurzelung der Ackerkrume durch den Roggenbestand mag das auch durch Setzungsvorgänge und die Neigung des Sandbodens zum Übergang in Einzelkornstruktur zu erklären sein.

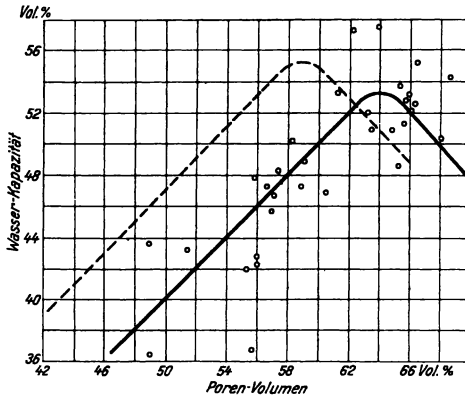


Abb. 8. (Werte der Tabelle 3 A, Tonboden unbestellt.) Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen. (--- Tendenzkurve der Abb. 7.)

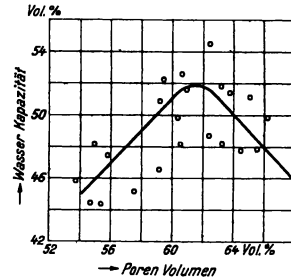


Abb. 9. (Werte der Tabelle 3 B, Lehm Boden unbestellt.) Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen.

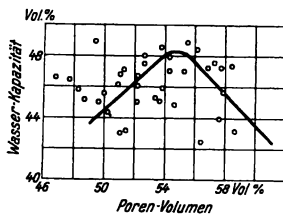


Abb. 10/11. (Werte der Tabellen 4 u. 5, Lehm Boden mit Rüben bzw. Kartoffeln.) Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen.

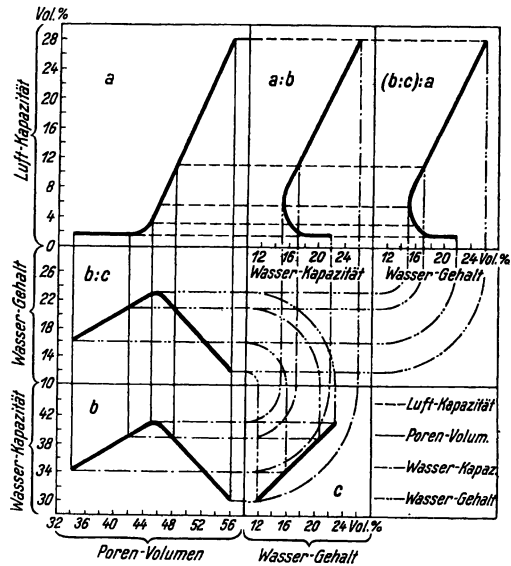
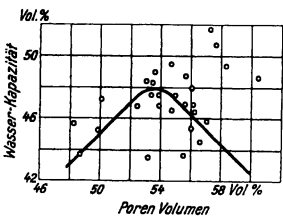


Abb. 12. Beziehungen zwischen Porenvolumen, Wasserkapazität, Wassergehalt und Luftkapazität.

VI. Boden und Luft.

Wie die Wasserkapazität für den Wassergehalt, so muß auch die Luftkapazität für den jeweiligen Luftgehalt von Bedeutung sein. Über die Beziehungen Luftkapazität : Porenvolumen (Abb. 12, Kurve a) geben folgende Überlegungen Aufschluß:

1. Volumen der gesättigten Bodenprobe in natürlicher Lagerung = Bodensubstanz (Volumen) + Wasser (Kap.) + Luft (Kap.),
2. Volumen der gleichen, aber getrockneten Bodenprobe in natürlicher Lagerung ist Bodensubstanz + Luft (absolutes Porenvolumen),
3. Absolutes Porenvolumen = Wasserkapazität + Luftkapazität.

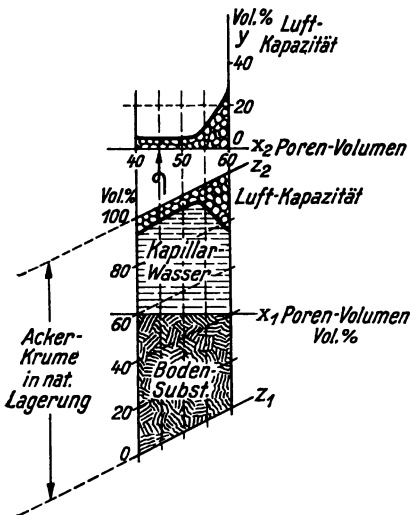


Abb. 13. Größenverhältnisse für Bodensubstanzvolumen, Porenvolumen, Wasser- und Luftkapazität im natürlich gelagerten Ackerboden.

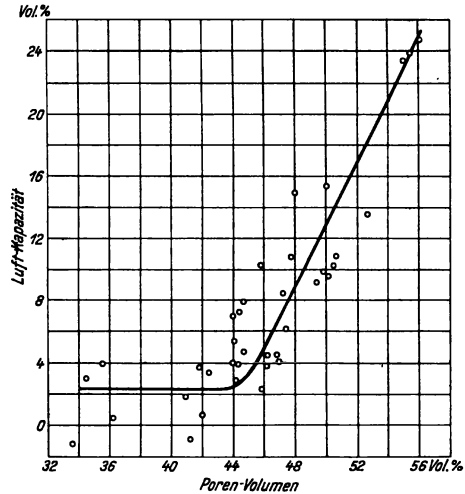


Abb. 14. (Werte der Tabelle 1, Sandboden mit Roggen.) Beziehungen zwischen Porenvolumen und Luftkapazität. (Abb. 14 Messungen vom 25. 10. 24 bis 21. 5. 25; Abb. 15 vom 5. 6. 24—10. 7. 25.) Die eingetragenen Tendenzkurven sind aus Abb. 6 im Sinne der Abb. 13 projiziert.

Wenn nun die Beziehung absolutes Porenvolumen : Wasserkapazität in der oben angegebenen Weise verläuft, so muß die Luftkapazität, siehe Abb. 13, den Raum ausfüllen, der im Gesamtvolumen der Probe noch übrig bleibt. Durch Umkehrung und Projektion auf die x -Achse läßt sich aus der Kurve Porenvolumen : Wasserkapazität die Beziehung zwischen Porenvolumen und Luftkapazität konstruieren.

Die gemessenen Werte bestätigen die Richtigkeit dieser Überlegungen. Die Abb. 14 und 15 zeigen sowohl die gemessenen Werte als auch die projizierten Kurven aus der Abb. 6.

Die Luftkapazität nimmt mit steigender Lockerheit erst nach Überschreitung einer bestimmten Grenze erheblich zu. (Wendepunkt Porenvolumen: Wasserkap.)

Entsprechend der Kurve $b : c$ und b (Abb. 12) muß auch das relative Porenvolumen also die jeweils im natürlichen Ackerboden enthaltenen Luftmengen proportional der Luftkapazität sein.

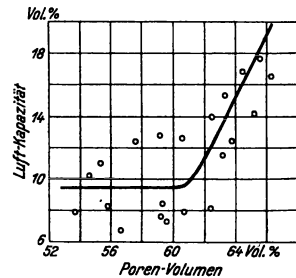


Abb. 15.

VII. Bearbeitungszustand des Bodens. Theoretisches und Praktisches.

Für die landwirtschaftliche Praxis lassen sich aus den obigen Untersuchungen folgende Gesetzmäßigkeiten zusammenfassen:

1. bei einer gewissen Lockerheit hat der Boden die höchste Wasserkapazität, mit weiter zunehmender oder abnehmender Bodendichte fällt die Wasserkapazität wieder ab,

2. der Wassergehalt des Bodens verändert sich im Sinne der Wasserkapazität.

3. die Luftkapazität und das relative Porenvolumen, also sowohl die im gesättigten Boden enthaltene als auch die im frischen Ackerboden enthaltene Luftmenge nehmen erst nach Überschreitung eines bestimmten Lockerheitsgrades stark zu.

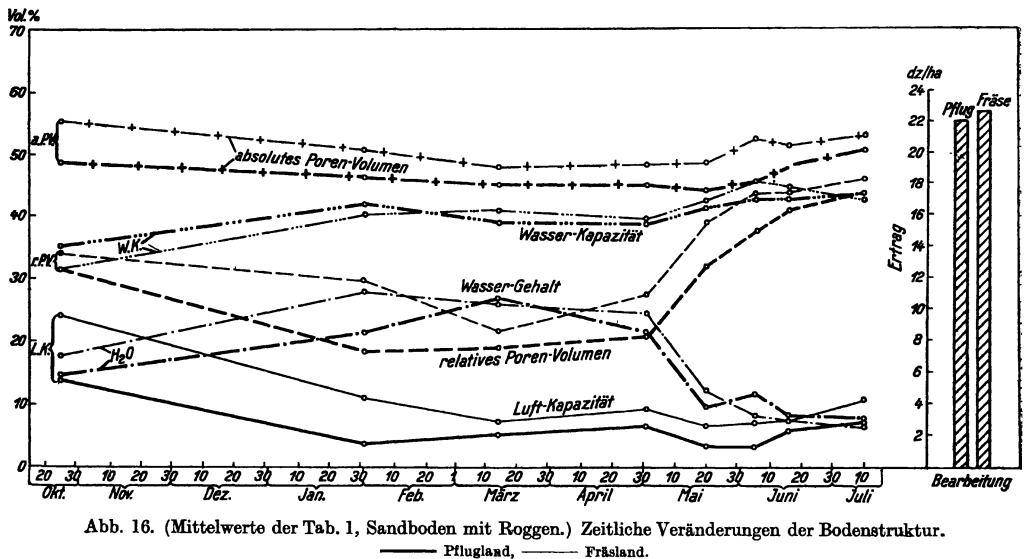


Abb. 16. (Mittelwerte der Tab. 1, Sandboden mit Roggen.) Zeitliche Veränderungen der Bodenstruktur.
—— Pflugland, ——— Fräsländ.

Der praktische Landwirt hat es in der Hand, durch entsprechende Maßnahmen der Bodenbearbeitung die Gestaltung der Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse stark zu beeinflussen, sobald er nur in der Lage ist, seinen Boden genügend zu lockern. Daß das mit den bisher üblichen Bodenbearbeitungsmethoden durchaus nicht immer möglich war, wurde schon einleitend bemerkt.

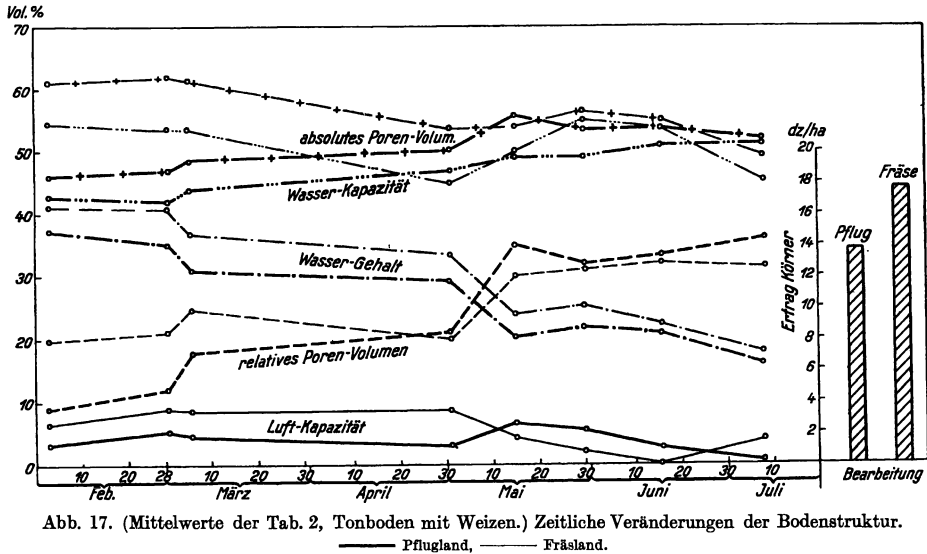
B. Die Veränderungen der Bodenstruktur während der Vegetationszeit.

Wenn die Kulturen wachsen, wenn der Regen, die Sonne, der Winterfrost den Boden trifft, ändert sich die Struktur. Es ändert sich nicht einzig der Wassergehalt oder sonst einer der Wachstumsfaktoren, nein, die ganze Ackerkrume, welche durch das in ihr keimende und wachsende Leben selbst schon tätig geworden ist, ändert sich, ändert ihre Form, ihren Aufbau, ihr Gefüge, eben ihre Struktur. Regen macht die Ackerkrume zu einer weichen, formbaren Masse, die selbst unter Einwir-

kung der Schwerkraft schon verdichtet werden kann. Winterfrost zerspaltet die größeren Bodenbrocken, er kann auflockern, kann aber auch einer späteren Verschlammung infolge allzu feiner Zerkrümelung und dadurch bewirkter Einfüllung der größeren Hohlräume Vorschub leisten.

VIII. Die zeitlichen Veränderungen der Strukturverhältnisse verschiedener Böden mit verschiedenem Pflanzenbestand.

Die Tabellen 1, 2, 4 und 5 mit den Zahlenwerten der Messungen, die während der Vegetationszeit ausgeführt wurden, zeigen das angedeutete Spiel. In den Abb. 16 bis 19, zu denen die Tabelle 9 eine Übersicht über die Witterungsverhältnisse gibt, sind die Mittelwerte der Serien eingetragen und entsprechend



verbunden. Die Linienführung zeigt, daß die Veränderungen recht erheblich sein können und daß auch die ganzen Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse auf Grund der verschiedenen Bearbeitungen — oft für die ganze Vegetationszeit — auf eine andere Basis gestellt sind.

Es ist nun zu prüfen, wie weit die im ersten Teil dieser Arbeit für den Zustand der Bodenstruktur beobachteten Gesetzmäßigkeiten auch für die Veränderung derselben maßgebend sein können.

Es zeigt sich vor allem, daß die allgemein übliche Bodenlockerung (Pflug) selten so weit führt, daß der Wendepunkt der Kurve Porenvolumen : Wasserkapazität überschritten wird. Mit Hilfe der Bodenfräse ist es leichter möglich.

Wenn sich nun ein Boden, der über den Wendepunkt hinaus gelockert war, zusammensetzt, so muß also, wie oben gezeigt wurde, die Wasserkapazität zunehmen. Hatte der Boden eine größere Dichte, dann nimmt sie unter gleichen Umständen ab.

In Abb. 16 der Tabelle 1 wurde der leichte Sandboden sowohl mit Pflug als auch mit Fräse über den Wendepunkt hinaus gelockert; denn auf Grund der Kurve Abb. 6

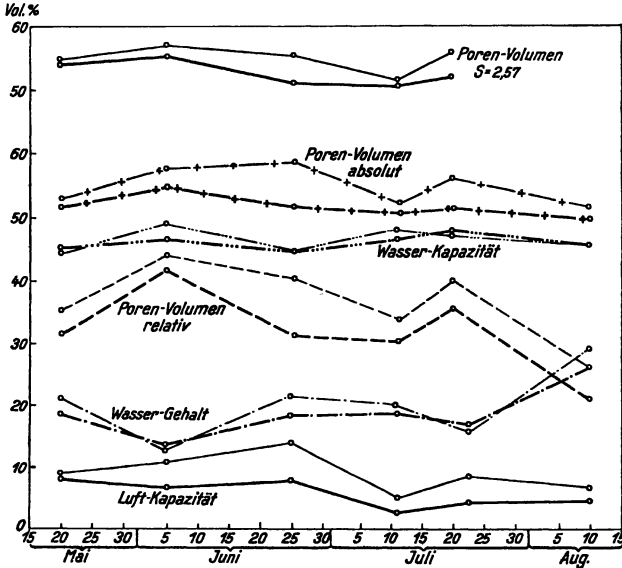


Abb. 18. (Mittelwerte der Tabelle 4, Lehm Boden mit Rüben.) Zeitliche Veränderungen der Bodenstruktur.

— Pflugland, — Fräsländ.

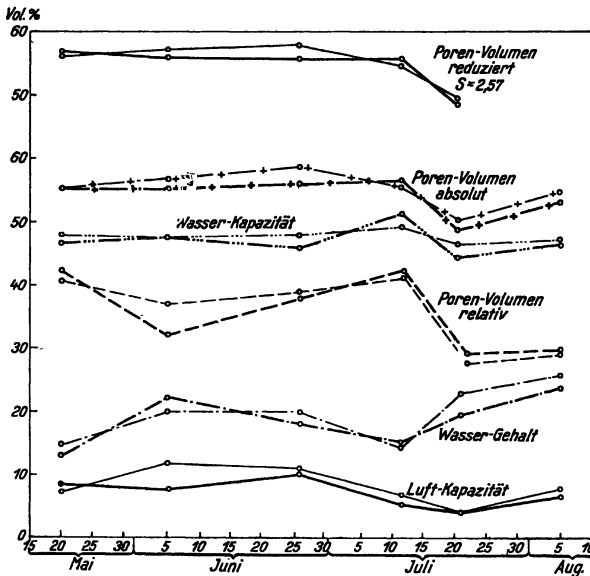


Abb. 19. (Mittelwerte der Tabelle 5, Lehm Boden mit Kartoffeln.) Zeitliche Veränderungen der Bodenstruktur.

— Pflugland, — Fräsländ.

müßte dieser bis etwa 20. V. bei einem ungefähren Porenvolumen von 45%, später bei etwa 50% liegen.

Ende Januar hat sich bei der Pflugparzelle das Porenvolumen soweit verringert, daß der Wendepunkt erreicht wird — die Wasserkapazität nimmt von da an bei weiterer Verdichtung ab.

Die Fräsparzelle hat dauernd höheres Porenvolumen. Ihre Wasserkapazität überholt die der Pflugparzelle und läuft dann später mit ihr ungefähr parallel.

Der Wassergehalt ist entsprechend der Wasserkapazität bis Mitte März im Fräsländ niedriger, von da an teils geringer, teils höher — eben innerhalb der entsprechenden Schwingungsgrenzen analog der Wasserkapazität.

Die Luftkapazität und das relative Porenvolumen waren in der Fräsparzelle dauernd größer. Ebenso ist der Flächenertrag, den Tabelle 7 b zeigt, an Körnern um einen halben Doppelzentner je ha höher, an Stroh 1,5 dz niedriger. Ob die Roggenpflanze auf die geänderten Durchlüftungs-, Wasser- oder Wärmever-

hältnisse mehr reagiert hat, läßt sich nach dem Stande unseres heutigen Wissens kaum entscheiden.

Die gefundenen Ertragszahlen stimmen mit den Ergebnissen der vielen entsprechenden Vegetationsversuche, die in der hiesigen Anstalt durchgeführt wurden, insofern überein, als auch hier sich ein Mehrertrag von Körnern ergibt. Im Mittel

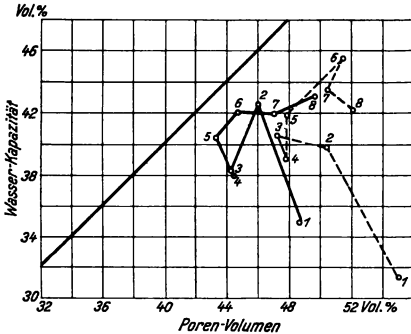


Abb. 20. (Mittelwerte der Tabelle 1, Sandboden mit Roggen.) Zeitliche Verschiebung der Mittelwerte der verschiedenen Serien. Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen.

— Pflugland, — Fräsland.

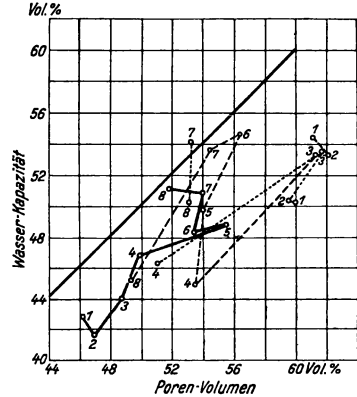


Abb. 21. (Mittelwerte der Tabelle 2, Tonboden mit Weizen.) Zeitliche Verschiebungen der Mittelwerte der verschiedenen Serien. Beziehungen der Wasserkapazität zum Porenvolumen.

— Pflugland,
..... Fräsland gewalzt,
--- Fräsland ungewalzt.

liegt derselbe sonst bei etwa 10%.

Der schwere Boden der Tabelle 2 Abb. 17 war für Fräsbearbeitung insofern günstig, als es auf der Pflugparzelle sehr schwer war, die großen Pflugschollen zu zerkleinern. Es mußte dort mehrmals kräftig gewalzt werden. Die Lockerheit der Fräsparzellen da-

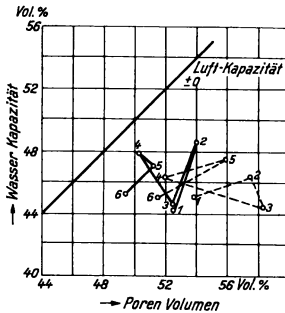
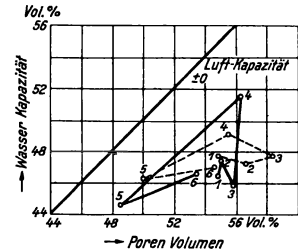


Abb. 22/23. (Mittelwerte der Tab. 4 und 5, Lehm Boden mit Rüben bzw. Kartoffeln.) Zeitliche Verschiebungen der Mittelwerte der verschiedenen Serien. Beziehungen zwischen Wasserkapazität und Porenvolumen.

— Pflugland, — Fräsland.



gegen war nach der Bearbeitung erheblich, nahm im Laufe der Zeit langsam ab und wurde bis Anfang Mai von der Pflugparzelle eingeholt. Durch den dauernden Wechsel von Frost, Wasser, Kälte und durch Pflanzenwurzeln hat sich das Pflugland selbst weiter gelockert, so daß es die Fräsparzelle für kurze Zeit erreichte. Auch auf der letzteren tritt aber dann wieder eine Lockerung ein, so daß ihre Werte jetzt wieder höher als die des Pfluglandes sind. Der Wassergehalt ist dauernd, die Wasserkapazität fast dauernd höher. Luftkapazität und relatives Porenvolumen sind bis Anfang Mai größer, später gleich den Werten der Pflugparzelle.

Der Körner- sowie der Strohertrag der Fräsparzelle sind hier recht erheblich höher als auf Pflugland.

Für Rüben (Tabelle 4) und Kartoffeln (Tabelle 5) sind ebenfalls die gemessenen Werte in den Tabellen angegeben und in den Bildern (Abb. 18 und 19) eingetragen.

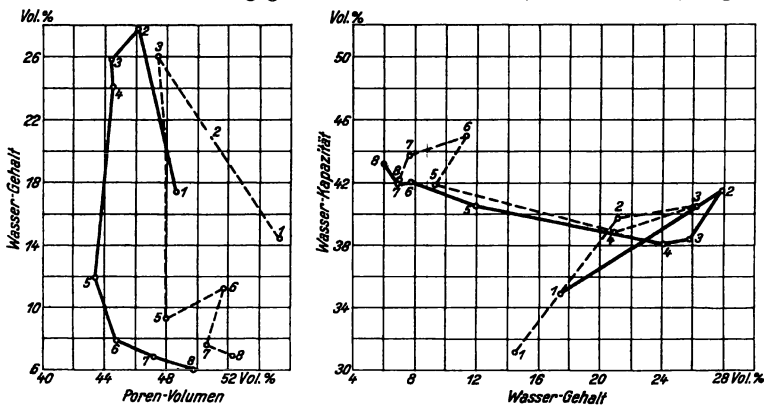


Abb. 24. (Mittelwerte für Tabelle 1, Sandboden mit Roggen.) Zeitliche Verschiebungen der Mittelwerte der einzelnen Serien. Beziehungen des Wassergehaltes zum Porenvolumen und zur Wasserkapazität.

— Pflugland, — — — Fräsländ.

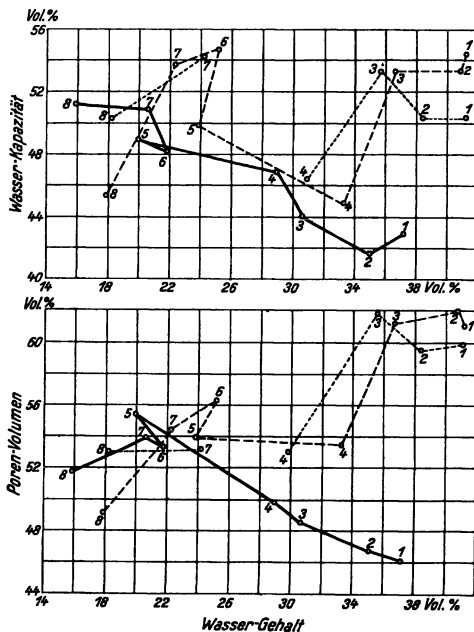


Abb. 25. (Mittelwerte der Tabelle 2, Tonboden mit Weizen.) Zeitliche Verschiebungen der Mittelwerte der verschiedenen Serien. Beziehungen des Wassergehaltes zum Porenvolumen und zur Wasserkapazität.

— Pflugland, — — — Fräsländ gewalzt.
 Fräsländ ungewalzt.

Die Erträge der Parzellen blieben infolge der sehr späten Bestellung und der im Mai einsetzenden Trockenheit sehr niedrig.

Bei Kartoffeln wurden geerntet:

Fräse 105 dz je ha.

Pflug 85 „ „ „

Die Rüben konnten vor Drucklegung dieser Arbeit nicht mehr geerntet werden.

IX. Gesetzmäßigkeiten für die Veränderungen.

Der Weg, auf dem sich die Mittelwerte der Messungen im Raume des aus dem ersten Teil dieser Arbeit bekannten Koordinatensystems zeitlich bewegen, ist auf den Abb. 20 bis 23 eingezeichnet. Für die Funktion Porenvolumen : Wasserkapazität ergibt sich, daß die Luftkapazität überall anfangs abnimmt, daß dann aber Wasserkapazität und Porenvolumen ungefähr gleichstark zunehmen, ohne die Luftkapazität

weiter zu verringern. Eine je nach Bodenart verschieden große kapillare Porenmenge bleibt in jedem Fall im Boden sehr lange Zeit erhalten.

In Abb. 24 bis 27 wird der Wassergehalt in Beziehung gesetzt zur Wasserkapazität und zum absoluten Porenvolumen. Bei Eintritt der sommerlichen Trockenheit geht

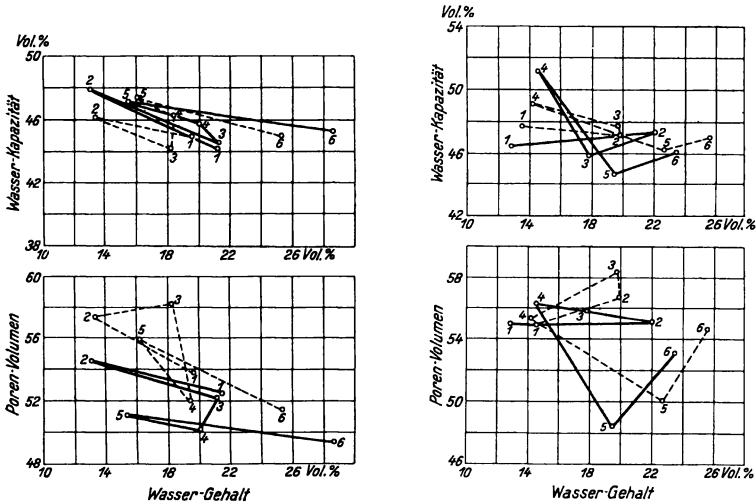


Abb. 26/27. (Mittelwerte der Tabellen 4 und 5, Lehm Boden mit Rüben bzw. Kartoffeln.) Zeitliche Verschiebung der Mittelwerte der verschiedenen Serien. Beziehungen des Wassergehaltes zum Porenvolumen und zur Wasserkapazität.

— Pflugland, — Fräsland.

mit der Abnahme des Wassergehaltes eine Zunahme des absoluten Porenvolumens Hand in Hand. Ob allerdings der abnehmende Wassergehalt selbst die Zunahme des Porenvolumens bewirkt oder auch andere Faktoren an diesen Vorgängen beteiligt sind, kann aus den Kurven nicht hervorgehen.

Es läßt sich folgendes zusammenfassen:

1. verschiedene Bodenbearbeitung vor der Saat bildet für sehr lange Zeit, oft für die ganze Vegetationsperiode, die Basis für das Verhältnis von Boden zu Wasser und Boden zu Luft,

2. die Struktur des Ackerbodens ist dauernden Veränderungen unterworfen. Außer den anfäng-

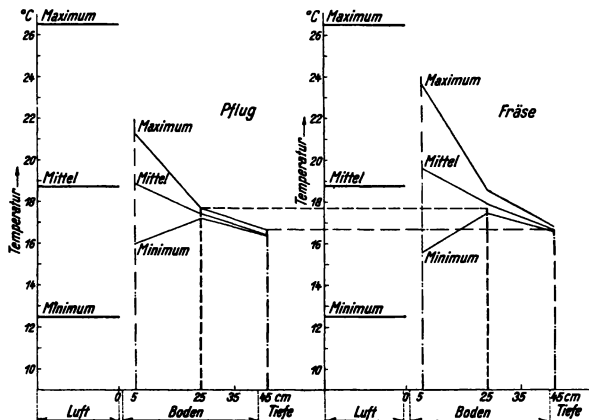


Abb. 28. (Saatfertiger Lehm Boden). Temperaturverlauf in verschieden bearbeitetem Boden.

lichen Setzungsvorgängen läßt sich auch deutlich eine sommerliche Auflockerung erkennen.

X. Andere Vegetationsfaktoren, die auch vom Strukturzustand des Bodens abhängen.

Aus den beschriebenen Versuchen geht klar hervor, wie groß die Bedeutung der Bodenbearbeitung für die Entwicklung und den Ertrag der Kulturen ist. Es konnte

Tabelle 1. Einzelwerte der Bodenuntersuchungen. Schlag 7: Winterroggen 1924/25.

Datum der Probenahme	Pflug						Fräse					
	Porenvolumen		Wasser		Luft-	Spez.	Porenvolumen		Wasser		Luft-	Spez.
	absolut	relativ	Gehalt	Kapaz.	kapaz.	Gewicht	absolut	relativ	Gehalt	Kapaz.	kapaz.	Gewicht
25. Oktober 24 .	47,8	28,3	19,5	37,0	10,8	2,64	56,0	41,5	14,5	31,3	24,7	2,69
	48,0	33,0	15,0	33,0	15,0	2,64	55,5	41,9	13,6	31,7	23,8	2,66
	50,0	32,3	17,7	34,6	15,4	2,66	54,0	38,6	15,4	30,6	23,4	2,58
Mittel	48,6	31,2	17,4	34,9	13,7	2,65	55,2	40,7	14,5	31,2	24,0	2,64
31. Januar 25 . .	46,2	18,2	28,0	41,7	4,5	2,55	49,9	28,5	21,4	40,1	9,8	2,56
	46,2	17,9	28,3	42,4	3,8	2,59	52,7	32,1	20,6	39,1	13,6	2,60
	45,9	18,4	27,5	43,6	2,3	2,54	49,4	28,1	21,3	40,3	9,1	2,54
Mittel	46,1	18,2	27,9	42,6	3,5	2,56	50,6	29,6	21,1	39,8	10,8	2,57
14. März 25 . .	44,7	19,8	24,9	40,3	4,4	2,60	50,6	25,0	25,6	39,8	10,8	2,59
	44,1	17,5	26,6	38,7	5,4	2,60	44,2	17,5	26,7	41,4	2,8	2,57
Mittel	44,4	18,7	25,8	38,5	4,9	2,60	47,4	21,3	26,2	40,6	6,8	2,58
1. Mai 25. . . .	41,8	16,4	25,4	38,7	3,1	2,46	50,5	29,2	21,3	40,2	10,3	2,44
	44,4	20,2	24,2	37,2	7,2	2,44	45,8	26,3	19,5	35,5	10,3	2,42
	47,2	24,6	22,6	38,8	8,4	2,43	47,4	25,6	21,8	41,3	6,1	2,49
Mittel	44,5	20,4	24,1	38,2	6,2	2,44	47,9	27,0	20,9	39,0	8,9	2,45
20. Mai	42,0	29,9	12,1	41,3	0,7	2,48	46,8	37,4	9,4	42,3	4,5	2,49
	44,0	32,5	11,5	40,0	4,0	2,46	46,9	37,5	9,4	42,8	4,1	2,46
	44,3	32,2	12,1	40,4	3,9	2,53	50,2	41,0	9,2	40,6	9,6	2,48
Mittel	43,4	31,5	11,9	40,6	2,9	2,49	48,0	38,6	9,3	41,9	6,1	2,48
5. Juni	43,9	35,4	8,5	41,7	2,2	2,56	49,0	40,4	8,6	45,6	3,4	2,48
	44,0	37,6	6,4	40,4	3,6	2,59	53,0	43,5	9,5	46,7	6,3	2,61
	43,9	37,5	6,4	41,8	2,1	2,49	54,4	41,7	12,7	43,3	11,1	2,61
	47,4	38,0	9,4	44,6	2,8	2,51	50,4	45,9	14,5	44,5	5,1	2,47
Mittel	44,8	37,1	7,7	42,1	2,7	2,54	51,7	42,9	11,3	45,0	6,5	2,54
16. Juni 25 . .	43,0	35,9	7,1	40,2	2,8	2,48	50,1	43,1	7,0	45,0	5,1	2,62
	48,8	42,1	6,7	43,7	5,1	2,55	49,3	42,9	6,4	43,5	5,8	2,49
	49,9	43,0	6,9	43,5	6,4	2,65	51,3	44,9	7,4	40,8	10,5	2,55
	47,2	40,2	7,0	40,5	6,7	2,60	51,5	41,9	9,6	45,4	6,1	2,55
Mittel	47,2	40,3	6,9	42,0	5,3	2,57	50,6	43,2	7,6	43,7	6,9	2,55
10. Juli 25 . . .	51,2	45,5	5,7	44,1	7,1	2,58	52,3	45,5	6,8	41,9	10,9	2,57
	54,2	47,5	6,7	40,6	13,7	2,63	52,6	46,1	6,5	40,5	12,1	2,61
	44,1	38,4	5,7	45,0	-0,9	2,42	52,0	44,5	7,5	44,3	7,7	2,39
Mittel	49,8	43,8	6,0	43,2	6,6	2,54	52,3	45,4	6,9	42,1	10,2	2,52
14. März	ohne Rücksicht auf Bearbeitung entnommen.											
	33,6	5,4	30,3	34,8	-1,2	2,52						
	34,5	6,4	28,1	31,5	3,0	2,55						
	35,0	13,3	21,7	31,1	3,9	2,46						
	36,2	9,1	27,1	35,7	0,5	2,47						
	40,9	13,7	27,2	39,1	1,8	2,54						
	41,2	15,5	25,7	42,1	-0,9	2,43						
	42,4	13,6	28,8	39,0	3,4	2,52						
	44,0	14,1	29,9	37,0	7,0	2,63						
	44,7	19,9	28,8	36,8	7,9	2,58						

zwar nicht gezeigt werden, welcher der geänderten Vegetationsfaktoren das verschiedenartige Wachstum bedingt. Rein physikalisch kommt hier neben Wasser und Durchlüftung auch noch die Bodenwärme in Betracht, von der man annimmt, daß sie bei einer Temperaturerhöhung um 10° C eine Beschleunigung der Reaktionen um etwa 100% bewirkt.

Die Struktur der Ackerkrume bedingt insofern die Gestaltung der Wärmeverhältnisse, als vom verschiedenen Strukturzustand auch eine andere Wärmekapazität¹⁾ abhängig ist. Boden mit hoher Wärmekapazität benötigt eine größere Wärmemenge, um seine Temperatur zu erhöhen, gibt diese allerdings auch wieder langsamer her. Boden mit geringer Wärmekapazität erwärmt sich bei gleich intensiver Bestrahlung stärker und tiefer.

Da die Bodensubstanz eine spezifische Wärmekapazität von 0,5 hat, die des Wasser = 1, und die der Luft praktisch = 0 ist, läßt sich folgendes kombinieren:

Tabelle 2. Einzelwerte der Bodenuntersuchungen. Schlag 1b: Winterweizen 1924/25.

Tag der Messung	Pflug					Fräse ungewalzt					Fräse gewalzt (Cambridge)								
	Poren- volumen		Wasser		Luft- ka- paz.	Spez. Ge- wicht	Poren- volumen		Wasser		Luft- ka- paz.	Spez. Ge- wicht	Poren- volumen		Wasser-		Luft- ka- paz.	Spez. Ge- wicht	
	ab- solut	re- lativ	Ka- paz.	Ge- halt			ab- solut	re- lativ	Ge- halt	Ka- paz.			ab- solut	re- lativ	Ge- halt	Ka- paz.			
3. Februar 25	47,1	10,5	36,6	42,9		4,2	2,63	61,3	21,2	40,1	54,7	6,6	2,59	59,3	18,7	40,6	48,7	10,6	2,60
	45,5	8,4	37,1	42,9		2,6	2,62	60,1	18,3	41,8	53,1	7,0	2,61	60,6	19,3	41,3	53,9	6,8	2,64
	44,7	7,4	37,3	41,7		3,0	2,60	60,8	19,1	41,7	56,3	4,5	2,66	59,9	18,0	41,9	55,4	4,5	2,65
	47,0	9,8	37,2	43,9		3,1	2,57	61,8	20,6	41,2	53,6	8,2	2,66	59,9	19,0	40,9	53,2	6,7	2,63
Mittel	46,1	9,0	37,2	42,9		3,2	2,61	61,0	19,8	41,2	54,4	6,6	2,63	59,9	19,0	41,2	50,3	7,2	2,63
1. März. . .	47,1	11,8	35,3	40,5		6,6	2,70	62,3	21,6	40,7	56,2	6,1	2,73	56,8	15,8	41,0	51,9	4,9	2,71
	46,5	11,7	34,8	42,8		3,7	2,64	61,7	20,9	40,8	50,3	11,4	2,67	62,1	26,6	35,5	48,9	13,2	2,67
Mittel	46,8	11,8	35,1	41,7		5,2	2,67	62,0	21,2	40,8	53,3	8,8	2,70	59,5	21,2	38,4	50,4	9,1	2,69
6. März. . .	49,1	17,3	31,8	44,6		4,5	2,61	60,8	24,0	36,8	54,1	6,7	2,60	61,5	26,4	35,1	53,8	7,7	2,59
	48,0	18,5	29,5	43,5		4,5	2,60	61,5	24,9	36,6	52,4	10,1	2,58	62,0	26,0	36,0	52,7	9,3	2,63
Mittel	48,6	17,9	30,7	44,1		4,5	2,61	61,2	24,5	36,7	53,3	8,4	2,59	61,8	26,2	35,6	53,3	8,5	2,61
1. April 25 .	50,3	23,6	26,7	48,8		1,5	2,32	54,9	17,5	37,4	44,4	10,5	2,39	50,3	20,3	30,0	45,6	4,7	2,34
	49,1	19,6	29,5	42,5		6,6	2,38	50,6	18,6	32,0	46,5	4,1	2,40	50,1	22,9	27,2	—	—	2,39
	50,0	19,3	30,7	49,4		0,6	2,38	54,6	24,1	30,5	43,9	1,07	2,43	52,6	20,4	32,2	47,0	5,6	2,47
Mittel	49,8	20,8	29,0	46,9		2,9	2,36	53,4	20,1	33,3	44,9	8,4	2,41	51,0	21,2	29,8	46,3	5,2	2,38
15. Mai. . .	55,3	33,7	21,6	49,8		5,5	2,44	55,2	31,9	23,3	51,8	3,4	2,31	—	—	—	—	—	—
	53,2	35,0	18,2	48,3		4,9	2,39	54,0	29,9	24,1	47,8	6,2	2,35	—	—	—	—	—	—
	57,6	36,3	21,3	48,5		9,1	2,46	52,5	28,1	24,4	49,7	2,8	2,47	—	—	—	—	—	—
Mittel	55,4	35,0	20,0	48,9		6,5	2,43	53,9	30,0	23,9	49,8	4,1	2,38	—	—	—	—	—	—
30. Mai. . .	52,2	30,7	21,5	47,4		4,8	2,52	56,3	31,3	25,0	55,7	0,6	2,43	—	—	—	—	—	—
	54,4	33,6	20,8	49,4		5,0	2,48	57,5	31,0	26,5	54,1	3,4	2,48	—	—	—	—	—	—
	53,4	33,4	23,0	47,7		5,4	2,40	55,1	30,9	24,2	52,9	2,2	2,40	—	—	—	—	—	—
Mittel	53,3	31,6	21,8	48,2		5,1	2,47	56,3	31,1	25,2	54,7	2,1	2,44	—	—	—	—	—	—
16. Juni . .	54,8	35,2	19,6	52,0		2,8	2,44	52,5	31,8	20,7	56,5	—4,0	2,42	53,0	26,7	26,3	58,6	—5,6	2,41
	52,5	31,5	21,0	51,8		0,7	2,42	51,8	29,0	22,8	51,0	—1,7	2,44	51,0	26,8	24,2	50,1	+0,9	2,58
	54,3	30,4	21,3	49,0		5,3	2,51	59,0	35,6	23,4	53,7	+5,3	2,55	55,7	33,6	22,1	53,8	+1,9	2,64
Mittel	53,9	33,2	20,6	50,9		2,7	2,46	54,4	32,1	22,3	53,7	—0,1	2,47	53,2	29,0	24,2	54,2	—0,3	2,54
8. August 25.	50,7	36,9	13,8	51,4	—0,7	2,54	49,6	30,8	18,8	43,2	6,4	2,61	50,2	30,7	19,5	47,6	2,6	2,57	
	53,0	35,9	17,1	49,7	+3,3	2,59	49,5	31,5	18,0	46,8	2,7	2,61	54,4	37,1	17,3	51,0	3,4	2,61	
	51,5	34,6	16,9	52,5	—1,0	2,40	48,6	31,7	16,9	45,9	2,7	2,59	54,3	36,6	17,7	52,2	2,1	2,61	
Mittel	51,7	35,8	15,9	51,2	+0,5	2,51	49,2	31,3	17,9	45,3	3,9	2,60	53,0	34,8	18,2	50,3	2,7	2,60	

¹⁾ Th. Homén: Der tägliche Wärmeumsatz im Boden usw., Leipzig 1897.

Tabelle 3.

Boden	Datum	Sub- stanz- volumen ccm/l	Porenvolumen		Luft- kapa- zität Volumen- proz.	Wasser- kapa- zität Volumen- proz.	Wasser- gehalt Volumen- proz.	Spezi- fisches Gewicht absolut
			absolut Volumen- proz.	relativ Volumen- proz.				
A Sandiger Tonboden. Im Herbst 25 cm tief bearbeitet	20. Oktober 24 .	510	49,0	24,8	12,8	36,5	24,2	2,56
		485	51,5	26,0	8,2	43,3	25,5	2,63
		445	55,5	31,8	13,4	42,1	23,7	2,69
		443	55,7	36,4	18,8	36,9	19,3	2,69
		440	56,0	30,6	13,5	42,5	25,4	2,65
		440	56,0	31,9	13,2	42,8	24,1	2,60
		430	57,0	33,2	11,3	45,7	23,8	2,54
	3. Februar 25 .	395	60,5	34,6	13,6	46,9	25,9	2,61
		376	62,4	—	5,2	57,2	—	2,57
		367	63,3	22,0	11,4	51,9	41,3	2,57
		364	63,6	23,8	12,7	50,9	39,8	2,50
		351	64,9	23,8	14,1	50,8	41,1	2,64
		345	65,5	28,7	11,9	53,6	36,8	2,60
		340	66,0	26,9	13,1	52,9	39,1	2,61
		336	66,4	28,0	14,0	52,4	38,4	2,61
		319	68,1	32,4	17,8	50,3	35,7	2,57
		511	48,9	15,3	5,3	43,6	33,6	2,63
	1. März 25 . . .	433	56,7	22,2	9,5	47,2	34,5	2,59
		428	57,2	21,8	10,5	46,7	33,4	2,67
		426	57,4	29,9	8,1	48,3	27,5	2,66
		409	59,1	27,0	10,3	48,8	32,1	2,67
		343	65,7	33,3	14,5	51,2	32,4	2,68
		341	65,9	32,5	13,0	52,9	33,4	2,68
		338	66,2	32,5	14,2	52,0	33,7	2,71
		334	66,6	34,6	11,5	55,1	32,0	2,62
		Proben von 0 bis 5 cm Tiefe.						
		440	56,0	34,6	8,2	47,8	21,4	2,50
		416	58,4	31,6	8,4	50,0	26,8	2,72
		386	61,4	39,6	8,2	53,2	21,8	2,72
		360	64,0	33,0	6,6	57,4	31,0	2,64
		366	65,4	29,8	15,0	48,4	25,6	2,72
		314	68,6	38,2	14,8	54,2	30,4	2,75
	1. März 25 . . .	Willkürlich eingefüllte Frostkrümel.						
		326	67,4	51,1	23,9	43,5	16,3	2,64
		323	67,7	53,2	22,6	45,1	14,5	2,65
		263	73,7	60,8	25,3	48,4	12,9	2,64
		244	75,6	60,2	30,7	44,9	15,4	2,70
		296	60,4	26,1	10,6	49,8	33,3	2,52
		275	62,5	28,7	13,9	48,6	33,8	2,43
B Schwerer Lehm Boden Vor Winter 25 cm tief bearbeitet	15. Januar 25 .	266	63,4	30,8	15,2	48,2	32,6	2,43
		262	63,8	28,4	12,4	51,4	35,4	2,50
		255	64,5	43,5	16,8	47,7	—	2,40
		248	65,2	35,9	14,1	51,1	29,3	2,50
		244	65,6	34,3	17,7	47,9	31,2	2,42
		237	66,3	35,7	16,5	49,8	30,6	2,49
	11. Februar 25 .	433	56,7	—	6,7	50,0	—	2,79
		393	60,7	20,9	7,9	52,6	39,8	2,71
		375	62,5	25,1	8,0	54,5	37,4	2,78
		368	63,2	29,5	11,5	51,7	33,7	2,75
	11. Februar 25 .	Gründung eingebracht vor 4 Monaten.						
		462	53,8	19,4	7,9	45,9	34,4	2,68
		453	54,7	23,1	10,2	44,5	31,6	2,54
		446	55,4	—	11,0	44,4	—	2,73
		441	55,9	20,4	8,2	47,7	35,5	2,71
		424	57,6	21,8	12,4	45,2	35,8	2,76
		408	59,2	—	12,7	46,5	—	2,79
		407	59,3	23,3	8,4	50,9	36,0	2,77
		404	59,6	24,3	7,3	52,3	35,3	2,70
		394	60,6	—	12,6	48,0	—	2,77

Tabelle 4. Einzelwerte der Bodenuntersuchungen. S. 15: Futterrüben 1925.

Tag der Messung	Pflug						Fräse					
	Porenvolumen absolut	relativ	Wasser Gehalt	Kapaz.	Luft- kapaz.	Spez. Gewicht	Porenvolumen absolut	relativ	Wasser Gehalt	Kapaz.	Luft- kapaz.	Spez. Gewicht
20. Mai 25 . . .	51,2	28,6	22,6	43,0	8,2	2,46	56,5	37,5	19,0	42,4	14,1	2,46
	52,2	29,7	22,5	45,0	7,2	2,48	51,1	32,0	19,1	46,9	4,2	2,40
	53,7	35,1	18,6	45,2	8,5	2,52	53,9	36,1	17,8	45,9	8,0	2,45
	52,4	31,3	21,2	44,4	8,0	2,49	53,8	35,2	18,6	45,1	8,8	2,44
5. Juni	55,5	41,6	13,9	48,9	6,6	2,50	57,7	45,5	12,2	47,3	10,4	2,62
	56,2	37,6	18,6	48,4	7,8	2,58	57,6	41,1	16,5	44,0	13,6	2,58
	52,2	45,4	6,8	46,6	5,6	2,50	57,3	44,7	12,6	47,6	8,4	2,62
	54,6	41,5	13,1	48,0	6,7	2,53	57,5	43,8	13,4	46,3	10,8	2,61
26. Juni	50,1	28,0	22,1	44,4	5,7	2,66	58,7	40,9	17,8	43,2	15,5	2,77
	54,7	34,2	20,5	44,8	9,9	2,65	57,9	39,2	18,7	45,6	12,3	2,60
	52,4	31,1	21,3	44,6	7,8	2,66	58,3	40,1	18,3	44,4	13,9	2,69
13. Juli	49,4	30,9	18,5	48,9	0,5	2,42	48,3	28,4	19,9	45,8	2,5	2,60
	47,7	24,6	23,1	46,4	1,3	2,58	53,4	34,8	18,6	45,3	5,2	2,60
	53,8	35,1	18,7	48,5	5,3	2,66	54,3	37,4	16,9	48,0	6,3	2,66
	50,3	30,2	20,1	47,9	2,4	2,55	52,0	33,5	18,5	46,4	4,7	2,62
21. Juli	51,0	35,4	15,6	47,2	3,8	2,55	58,5	43,2	15,3	47,3	11,2	2,57
	54,3	38,6	15,7	47,0	7,3	2,50	56,8	41,7	15,1	47,1	9,7	2,59
	52,7	36,3	16,4	47,6	5,1	2,58	52,6	35,9	17,7	48,0	4,6	2,53
	46,8	32,8	14,0	46,6	0,2	2,53	55,1	38,4	16,7	47,3	7,8	2,64
	51,2	35,5	15,4	47,1	4,1	2,54	55,9	39,8	16,2	47,5	8,3	2,58
10. August . . .	50,0	23,9	26,1	45,6	4,4	2,60	52,0	24,7	27,3	46,2	5,8	2,57
	49,6	19,3	30,3	45,0	4,6	2,66	50,9	25,7	24,2	46,1	4,8	2,62
	48,7	19,0	29,7	45,2	3,5	2,61	51,5	26,8	24,7	43,1	8,4	2,73
	49,4	20,7	28,7	45,3	4,2	2,62	51,5	25,7	25,4	45,1	6,3	2,64

Tabelle 5. Einzelwerte der Bodenuntersuchungen. S. 15: Kartoffeln 1925.

20. Mai 25 . . .	56,6	42,4	14,2	44,5	12,1	2,47	53,4	37,8	15,6	47,5	5,9	2,50
	53,1	41,8	11,3	48,2	4,9	2,51	55,6	44,2	11,4	46,8	8,8	2,51
	Mittel	54,9	42,1	12,8	46,4	8,5	2,49	55,7	39,2	16,5	48,7	7,0
5. Juni 25 . . .							54,9	40,4	14,5	47,7	7,2	2,51
	54,7	31,1	23,6	49,4	5,3	2,54	57,0	38,3	18,7	45,8	11,2	2,58
	55,0	32,4	22,6	45,3	9,7	2,58	58,3	37,8	20,5	49,4	9,0	2,46
	55,4	34,3	21,1	—	—	2,48	54,8	34,4	20,4	46,5	8,3	2,59
Mittel	55,0	31,9	22,1	47,3	7,5	2,50	56,7	36,8	19,9	47,2	12,8	2,54
26. Juni	56,1	—	(5,2)	48,0	8,1	2,70	60,5	42,3	18,2	48,6	11,9	2,56
	55,5	37,7	17,8	43,6	11,9	2,47	56,2	35,0	21,2	46,7	9,5	2,61
	Mittel	55,8	37,7	17,8	45,8	10,0	2,59	58,4	38,7	19,7	47,7	10,7
13. Juli	55,3	38,9	16,4	56,0	— 0,7	2,65	57,3	42,1	15,2	51,7	5,6	2,63
	56,3	43,3	13,0	46,5	+ 9,8	2,62	53,9	41,3	12,6	47,5	6,4	2,59
	57,3	43,1	14,2	50,7	6,8	2,58	56,1	41,2	14,9	48,1	8,0	2,63
	Mittel	56,3	41,8	14,5	51,1	5,3	2,62	55,4	41,2	14,2	49,1	6,7
21. Juli	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	48,3	29,0	19,3	45,6	2,7	2,58	50,0	29,9	20,1	45,2	4,8	2,65
	48,7	29,2	19,5	43,6	5,1	2,56	50,2	24,9	25,3	47,2	3,0	2,58
Mittel	48,5	29,1	19,4	44,6	3,9	2,57	50,1	27,4	22,7	46,2	3,9	2,62
10. August . . .	53,5	26,7	26,8	48,2	5,3	2,57	56,1	29,4	26,7	45,3	10,8	2,64
	52,5	29,3	23,2	46,8	5,7	2,69	54,0	28,4	25,6	46,8	7,2	2,64
	53,2	32,8	20,4	43,5	9,7	2,68	53,7	29,1	24,6	49,0	4,7	2,56
	Mittel	53,1	26,9	23,5	46,2	6,9	2,65	54,6	29,0	25,6	47,0	7,6

Boden mit hohem Wassergehalt hat große Wärmekapazität.

Boden mit hoher Dichte hat große Wärmekapazität.

Boden mit geringer Dichte und höherem Wassergehalt kann mindestens gleiche Wärmekapazität haben, wie Boden mit größerer Dichte und geringerem Wassergehalt.

Für die Bodenbearbeitung ist dies insofern wichtig, als z. B. ein Boden in lockerer Lagerung im Winter vom Frost besser durchdrungen werden kann. Im Frühjahr andererseits kann derselbe Boden eine größere Menge Wasser aufspeichern ohne kälter sein zu müssen. In der ganzen Vegetationszeit kann er dann im Mittel wärmer sein als dichter Boden.

Tabelle 6. Einzelwerte der Bodenuntersuchungen. S. 15.
21. Juli 1925. Rüben. Temp.-Versuch.

Tiefe in cm	Pflug					Fräse						
	Litergewicht frisch g	Litergewicht trocken g	Wasser- gehalt cm³	Substanz- volumen cm³	Spezi- fisches Gewicht	Wärme- kapazi- tät	Litergewicht frisch g	Litergewicht trocken g	Wasser- gehalt cm³	Substanz- volumen cm³	Spezi- fisches Gewicht	Wärme- kapazi- tät
5—15	1404	1248	156	490	2,55	400	1220	1067	153	415	2,57	383,5
	1299	1142	157	457	2,50		1268	1117	151	432	2,59	
	1384	1220	164	473	2,58		1375	1197	177	474	2,53	
	1486	1346	140	532	2,53		1354	1187	167	449	2,64	
Mittel			156	488				162	443			
15—25	1397	1247	150	472	2,64	409	1295	1124	171	415	401	
	1503	1333	170	524	2,54		1545	1400	145	554		
Mittel			160	498				158	485			
25—35	1507	1338	169	521	2,57	405,5	1497	1322	175	508	2,60	419
	1499	1373	121	521	2,64		1387	1218	169	480	2,54	
Mittel			145	521				172	494			

Kartoffeln.

5—15	1525	1332	193	517	2,58		1524	1323	201	500	2,65	
	1508	1313	195	513	2,56		1536	1283	253	498	2,58	
Mittel			194	515		451,5			227	499		476,5
15—25	1537	1329	208	527	2,52		1597	1417	180	527	2,69	
	1469	1270	199	497	2,56		1548	1370	178	528	2,59	
Mittel			203,5	512		459,5			179	527,5		442,8
25—35	1534	1276	258	494	2,58		1398	1212	186	463	2,62	
	1476	1267	209	488	2,60		1335	1120	193	438	2,56	
Mittel			233,5	491		479,0			189,5	450,5		414,8
35—45	1412	1074	338	422	2,55		1341	1124	292	459	2,45	
	1463	1133	330	422	2,68		1376	1084	292	427	2,54	
Mittel			334	422		545,0			292	443		513,5

Tabelle 7a. Ackerungsversuch. S. 1b:
Winterweizen 1924/25.

Parzelle Nr.	Größe m²	Pflug		Fräse ungewalzt		Fräse gewalzt	
		Ertrag dz/ha Körner	Ertrag dz/ha Stroh	Ertrag dz/ha Körner	Ertrag dz/ha Stroh	Ertrag dz/ha Körner	Ertrag dz/ha Stroh
1	50	14,4	48,2	19,0	62,4	14,8	56,6
2	50	14,2	48,6	18,8	61,6	16,0	57,2
3	50	12,0	44,8	17,6	50,8	15,4	55,4
4	50	14,0	43,8	16,0	59,4	16,2	54,8
Mittel	50	13,7	46,4	17,9	58,6	15,6	56,0
± m	50	0,8	2,1	1,1	3,9	0,5	0,9

Tabelle 7b. Ackerungsversuch.
S. 7: Winterroggen 1924/25.

Parzelle Nr.	Größe m²	Pflug		Fräse	
		Ertrag dz/ha Körner	Ertrag dz/ha Stroh	Ertrag dz/ha Körner	Ertrag dz/ha Stroh
1	50	21,6	48,6	23,0	48,4
2	50	22,6	47,6	23,0	44,2
3	50	22,4	48,4	22,2	47,6
Mittel	50	22,2	48,2	22,7	46,7
± m	50	0,4	0,4	0,4	1,7

Wenn auch im lockeren Boden die Schwankungen bei dem Wechsel von Tag und Nacht größer sein müssen, so ist doch, wie sich zeigt, die Mitteltemperatur höher. Bei Wärmemessungen z. B., die am 6. September 1924 ausgeführt wurden, ergaben sich im Mittel der 24 je einstündigen Messungen die Werte von Abb. 28. Es zeigt sich, daß in verschiedenen Tiefen die Mittelwerte der lockeren Parzelle noch höher liegen können als in der dichteren des Maximum.

Auf der Parzelle der Tabelle 4 und 5 wurden außer Temperaturmessungen vom 20. bis 23. Juli 1925 (Tabelle 8) auch Bodenuntersuchungen aus den verschiedenen Tiefenschichten vorgenommen (Tabelle 6). Innerhalb der entsprechenden Schwan-
kungsgrenzen läßt sich auch hier, — 3 Monate nach der Bestellung —, noch mindestens bei den Rüben (Tabelle 4) ein deutlicher Unterschied erkennen. Die Bedeutung der Unterschiede muß besonders wesentlich erscheinen, wenn man bedenkt, daß ja Tag für Tag diese Verhältnisse herrschen, und daß der größte Teil des Pflanzen- und fast das ganze Bakterienleben sich in der oberen bearbeiteten Schicht des Bodens, der Ackerkrume, abspielt.

Auch der Wärmeverlauf im Ackerfeld kann also ebenso wie die Wasser- und Durchlüftungsverhältnisse durch entsprechende Bearbeitungsmaßnahmen günstig und günstiger gestaltet werden.

Tabelle 8. Mittelwerte, Maxima und Minima der Bodentemperaturen in verschiedenen Tiefen. 20.—23. Juli 1925.

Parzelle	Rüben						Kartoffeln					
	Pflug			Fräse			Pflug			Fräse		
	Max.	Mittel ¹⁾	Min.	Max.	Mittel ¹⁾	Min.	Max.	Mittel ¹⁾	Min.	Max.	Mittel ¹⁾	Min.
1. Tag												
Luft	33,0	23,96	13,0	33,0	23,96	13,0	33,0	23,96	13,0	33,0	23,96	13,0
5 cm	31,1	24,84	19,0	31,5	24,61	19,0	33,5	26,02	18,5	32,9	25,58	18,7
15 cm	26,0	23,04	21,1	26,25	23,25	21,2	25,8	23,98	22,45	25,35	23,81	22,4
25 cm	23,5	22,02	21,1	23,95	22,28	21,4	24,0	23,03	22,3	23,9	23,11	22,3
45 cm	20,38	20,24	20,15	20,95	20,74	20,6	20,55	20,40	20,35	21,15	21,01	20,9
2. Tag												
Luft	33,5	24,12	12,0	33,5	24,12	12,0	33,5	24,12	12,0	33,5	24,12	12,0
5 cm	30,7	25,76	20,0	31,5	26,04	20,5	34,0	26,50	19,0	32,2	25,92	19,0
15 cm	26,35	24,19	22,0	26,6	24,46	22,2	26,1	24,42	22,8	25,4	24,02	22,55
25 cm	23,8	22,76	21,9	24,45	23,23	22,3	24,25	23,30	21,19	24,02	23,20	22,45
45 cm	20,85	20,68	20,35	21,5	21,24	21,1	20,75	20,62	20,45	21,2	21,10	20,95

Tabelle 9. Wochenmittel der Temperaturen und Niederschlagsmengen. Gieshof 1925.

Woche	Februar		März		April		Mai		Juni		Juli		August	
	Temp.	Regen	Temp.	Regen	Temp.	Regen	Temp.	Regen	Temp.	Regen	Temp.	Regen	Temp.	Regen
	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm
1. Woche des Monats	4,6	6,3	4,6	3,7	9,4	—	17,1	8,4	17,7	2,2	18,9	—	17,1	40,0
2. Woche des Monats	7,4	7,9	3,1	10,4	11,6	—	19,0	—	19,9	—	20,6	2,9	21,3	9,9
3. Woche des Monats	5,1	5,4	1,7	9,4	13,6	9,3	20,2	—	17,1	30,0	22,4	—	—	—
4. Woche des Monats	3,3	1,6	6,1	3,1	14,4	14,2	21,5	18,5	16,8	8,7	23,9	—	—	—
5. Woche des Monats	—	—	—	—	10,1	9,3	—	—	—	—	19,6	14,6	—	—

¹⁾ Mittel aus je 24stündl. Messungen.

Zusammenfassung.

Bei der Ausführung der landwirtschaftlichen Bodenbearbeitung ist das willkürliche und primäre die mechanische Lockerung bzw. Verdichtung der Ackerkrume. Sekundär und mittelbar werden dabei verändert die Komponenten des Faktorendreiecks: Wasser, Luft und Wärme in der Ackerkrume. Tertiär auf dem Zusammenspiel dieser drei Größen baut sich auf: Das Wachstum der Pflanzen in jedem ihrer Entwicklungsstadien, soweit es überhaupt von physikalischen Faktoren beeinflusst wird.

Die vorliegende Arbeit kennzeichnet: 1. Die Größenordnung der willkürlichen Beeinflussbarkeit dieser Wachstumsbedingungen durch die landwirtschaftliche Bodenbearbeitung, 2. die Veränderungen der Bodenstruktur während der Vegetationszeit teils durch entzogene Kräfte, teils durch die Atmosphärien, 3. den Einfluß der Bodenstruktur auf den Ertrag.

Literatur

H. Burger: „Physikalische Eigenschaften der Wald- und Freilandböden.“ Mitt. d. schweiz. Zentralanstalt f. d. forstl. Versuchswesen, XIII. Band, 1. Heft, Seite 1 und f.

J. Kopecky: „Die physikalischen Eigenschaften des Bodens.“ 2. Aufl. 1914. Sonderdr. a. d. Intern. Mitteil. f. Bodenkunde.

Th. Homén: „Bodenphysikalische und Meteorologische Beobachtungen.“ Berlin 1894.

W. Schumacher: „Die Physik des Bodens.“ Berlin 1864.

E. Wollny: „Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik.“ 20 Bände.

Die Arbeiten Homén's stehen in gewissem Gegensatz zu Forschungen Wollnys (E. W. Forsch. a. d. Geb. d. A. II. 1879 u. V. 1882), auf Grund deren die Wärmeleitfähigkeit als diejenige Größe angesehen werden soll, die den Wärmeverlauf im Ackerboden regelt. Die abwegigen Ergebnisse Wollnys dürften durch die Vernachlässigung des Einflusses des durch die dichte und lockere Struktur bedingten verschieden hohen Wassergehalts hinreichend zu erklären sein.

Das Verhalten des Differentialschutzes nach Merz-Price bei Verwendung von Stromwandlern kleiner Leistung.

Von Fritz Ahrberg und Wilhelm Gaarz.

Mit 14 Textabbildungen.

Mitteilung aus der Meßinstrumenten-Abteilung des Wernerwerkes M der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.

Eingegangen am 5. März 1925.

In früherer Zeit begnügte man sich damit, als Schutzsystem für Leistungstransformatoren einen einfachen Überlastungsschutz vorzusehen. Dieser wurde dann auf 100% oder mehr des Nennstromes eingestellt. Bei einem auftretenden Defekt des Transformators, z. B. innerem Wicklungskurzschluß, mußte der Fehlerstrom in Abhängigkeit von der augenblicklichen Belastung bis auf diesen Betrag anwachsen, bevor eine Abschaltung durch den Überstromschutz erfolgte. Hierbei konnten sehr erhebliche Zerstörungen an diesen Apparaten eintreten, und die Betriebe mußten, namentlich wenn es sich um große Einheiten von Leistungstransformatoren in Großkraftwerken handelte, mit längeren empfindlichen Unterbrechungen rechnen. Abgesehen von diesem Mangel hat ein einfacher Überstromschutz für Transformatoren noch den Nachteil, daß er bei Speisung von 2 Seiten oder bei mehreren parallel arbeitenden Transformatoren nicht selektiv wirkt, d. h. es fallen bei einem inneren Defekt im Transformator gleichzeitig mehrere Ölschalter, so daß damit die Störungen auf weitere Gebiete ausgedehnt werden.

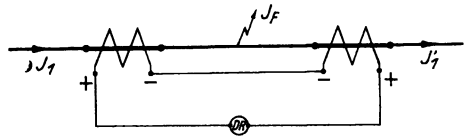


Abb. 1.

Ein Schutzsystem, das von den geschilderten Mängeln frei ist, besitzen wir in dem Differentialschutz nach Merz-Price. Dieses Schutzsystem spricht grundsätzlich nur auf innere Defekte der damit geschützten Apparate an, zu denen auch Zuleitungskabel und Durchführungsisolatoren gehören, nicht aber auch auf äußere Überlastungen oder Leitungskurzschlüsse.

Das Schutzsystem hat den Vorteil, daß auch an Reparaturkosten gespart wird, da diese durch rechtzeitiges Abschalten infolge der geringeren inneren Zerstörungen an den Apparateteilen niedriger gehalten werden können, und es wird vor allem auch an Reparaturzeit gespart, da die Reparaturen meistens an Ort und Stelle ausgeführt werden und deshalb die Apparate schneller wieder in Betrieb genommen werden können.

Ursprünglich verwendet man beim Differentialschutz die in Abb. 1 dargestellte Schaltung. Die Sekundärwicklungen sind hierbei während des Betriebes nicht vom Strom durchflossen, so daß die elektromotorischen Kräfte der Stromwandler

gegeneinander geschaltet sind. Das Differentialstromrelais liegt in Reihe mit den Wicklungen der Stromwandler. Diese Ausführung ist aber neuerdings von den meisten Firmen verlassen, da sie Stromwandler anormaler Bauart verlangt.

Der Grundgedanke der neuerdings verwendeten Schaltung des Differentialstromschutzes, die den folgenden Ausführungen zugrunde gelegt ist, geht aus dem nebenstehenden Schaltbild (Abb. 2) hervor. (Schutz einer Leitung.)

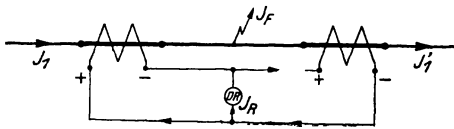


Abb. 2.

während des Betriebes stromdurchflossen. Das Differentialstromrelais ist hierbei an Punkte gleichen Potentials angeschlossen und führt normalerweise keinen Strom. Abb. 3 zeigt die Schaltungsanordnung bei Leistungstransformatoren.

Ein brauchbarer Differentialschutz muß zwei Bedingungen erfüllen: Einmal muß er empfindlich genug sein, d. h. er muß ansprechen, wenn im Transformator, der geschützt werden soll, ein Fehlerstrom auftritt, der einen bestimmten Wert überschreitet. Diese Empfindlichkeit des Schutzes drückt man aus durch den Unempfindlichkeitsfaktor, der den erforderlichen Fehlerstrom im Verhältnis zum Nennstrom angibt. Sodann darf der Differentialschutz nicht ansprechen, wenn der zu schützende

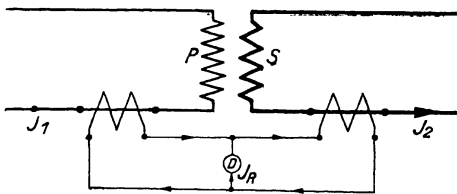


Abb. 3.

Transformator in Ordnung ist, aber außerhalb starke Überlastungen auftreten. Beide Bedingungen sind leicht zu erfüllen, wenn man auf der Ober- und Unterspannungsseite Stromwandler verwendet, die gleichartig sind und eine größere Leistung abgeben können, wie es bei allen Wandlern mit größerer primärer Amperewindungszahl der Fall

ist. Schwierigkeiten dagegen ergeben sich, wenn Stabwandler bei kleinen Stromstärken verwendet werden sollen. Die folgenden Ausführungen sollen nun nachweisen, daß es auch in solchen Fällen möglich ist, einen einwandfreien Differentialschutz zu schaffen. Die notwendige Empfindlichkeit ist durch Konstruktion eines besonders empfindlichen Differentialstromrelais mit kleinem Eigenverbrauch erreicht worden. Andererseits läßt sich der Schutz von äußeren Überlastungen in weiten Grenzen unabhängig machen, wenn man die Wandler nur richtig bemißt.

1. Empfindlichkeit des Schutzes¹⁾.

Im folgenden sei

J_1	der Primärstrom	} des Leistungstransformators,
J_2	der Sekundärstrom	
J_F	der Fehlerstrom,	} gemessen auf der Sekundärseite,
J_{0I}	der Leerlaufstrom des Stromwandlers I,	
J_{0II}	der Leerlaufstrom des Stromwandlers II	

¹⁾ Kuhlmann: Arch. f. El. Bd. 1, S. 110.

J_R der Ansprechstrom des Differentialstromrelais,
 ϱ der Unempfindlichkeitsfaktor,
 $\left. \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \end{matrix} \right\}$ die Übersetzung der Stromwandler I und II ;

dann ist (Abb. 3)

$$J_F = \overline{J_1 - J_2}; \quad \text{bei } J_1 = J_2 \quad \text{wird} \quad J_F = 0, \quad (1)$$

$$J_R = \frac{J_F}{u}. \quad (2)$$

Der Unempfindlichkeitsfaktor in Prozent, bezogen auf den Sekundär-Nennstrom der Stromwandler (5 A), ist

$$\varrho \% = (\overline{J_R + J_{0I} + J_{0II}}) \cdot \frac{100}{5} = (\overline{J_R + J_{0I} + J_{0II}}) \cdot 20. \quad (3)$$

Dieser Faktor ist praktisch unabhängig von der jeweiligen Belastung des Transformators bis zur Sättigungsgrenze der Stromwandler, d. h. der Fehlerstrom überlagert sich dem Belastungsstrom. ϱ läßt sich daher auch bei unbelastetem Transformator nach nebenstehender Schaltung experimentell bestimmen.

Man steigert hierbei den Primärstrom J_1 so weit, bis das Differentialstromrelais DR anspricht, und liest den zugehörigen Wert an dem im Primärkreis eingebauten Strommesser A ab. Dieser Wert, prozentual auf den Primärstrom bezogen, ergibt den Unempfindlichkeitsfaktor ϱ in Prozent.

Ein Ansprechen des Differentialstromrelais könnte durch den Leerlaufstrom des Leistungstransformators erfolgen, falls dieser 20% des Vollaststromes betragen würde. In Wirklichkeit beträgt er aber höchstens 5%, so daß, da das Differentialstromrelais auf etwa 20% des Nennstromes eingestellt ist, der Leerlaufstrom ohne Einfluß ist.

Hätten wir es mit idealen Stromwandlern zu tun, d. h. solchen ohne Leerlaufstrom, so fielen die beiden Glieder J_{0I} und J_{0II} heraus, der Unempfindlichkeitsfaktor ϱ wäre nur eine Funktion des Ansprechstromes des Differentialstromrelais und daher nur von diesem abhängig. Wird das Relais beispielsweise mit einer Wicklung versehen, so daß es gerade bei einem Strom von 1 A anspricht, so wird nach Gl. (3) der Unempfindlichkeitsfaktor $\varrho = 1 \cdot 20 = 20\%$. Ohne Berücksichtigung der Leerlaufströme der Stromwandler wäre es also durch Steigerung der Stromempfindlichkeit des Relais möglich, die Empfindlichkeit des Schutzes beliebig zu erhöhen. Diese Steigerung der Empfindlichkeit wird durch eine Erhöhung der Windungszahl des Relais erreicht, was jedoch wiederum eine Erhöhung des Spannungsabfalls und damit auch der Leerlaufströme der Stromwandler zur Folge hat. Nach Gl. (3) haben aber die Leerlaufströme J_{0I} und J_{0II} der Stromwandler eine Steigerung von ϱ zur Folge, und zwar wird ϱ ein Minimum, wenn

$$J_R = J_{0I} + J_{0II} \quad (5)$$

wird (Abb. 5).

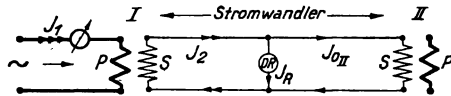


Abb. 4.

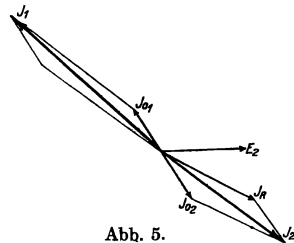


Abb. 5.

Dieses Minimum ist aus Abb. 6 zu ersehen, wo der Unempfindlichkeitsfaktor q als Funktion des Relaisstromes aufgetragen ist. Die Kurve ist experimentell an einem praktischen Beispiel ermittelt und deckt sich mit der theoretischen Rechnung.

Bei Stromwandlern mit kleinen primären Amperewindungszahlen, sog. Stab- oder Durchführungswandlern, dürfen aber die Leerlaufströme nicht mehr vernach-

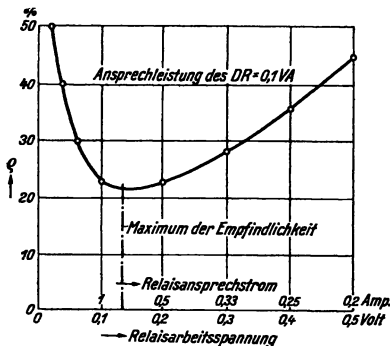


Abb. 6.

lässigt werden. Die Größe des Leerlaufstromes hängt nun bei gegebenen Wandlerverhältnissen hauptsächlich von der Klemmenspannung am Differentialstromrelais ab. Je kleiner diese ist, um so geringer werden die Leerlaufströme. Daraus folgt, daß man den Eigenverbrauch des Differentialstromrelais so gering wie möglich machen muß, wenn man genügende Empfindlichkeit des Schutzes erzielen will. Sie zu sehr zu steigern, würde sich jedoch, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, um den Schutz von Leistungstransformatoren handelt, aus betriebstechnischen Gründen nicht empfehlen.

Die Praxis hat gezeigt, daß als günstigste Werte von q etwa 20 bis 30% anzusehen sind. Um auch bei Wandlern mit kleinen primären Amperewindungszahlen, also Stabwandlern und Durchführungswandlern auf Ölschaltern — Wandlern, die neben dem Vorteil höchster Betriebssicherheit auch wirtschaftlich besondere Vorteile haben — dieser Forderung zu entsprechen, war es nötig, ein hochempfindliches Differentialstromrelais zu schaffen, also ein Relais mit möglichst geringem Eigenverbrauch.

2. Das hochempfindliche Differentialstromrelais.

Unter den Relaisystemen ist dem elektromagnetischen seines einfachen konstruktiven Aufbaues wegen der Vorzug gegeben worden. Das Differentialstromrelais ist dem Prinzip nach einem Dreheisenamperemeter ähnlich. Das feststehende äußere Joch ist aus legierten Eisenblechen mit hoher Anfangspermeabilität aufgebaut

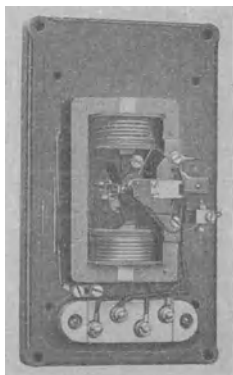


Abb. 7.

und trägt auf den beiden zugespitzten Polen die zur Erregung dienenden Stromspulen. Ein Z-förmig ausgebildeter Drehflügel aus hochlegiertem Eisenblech ist zentrisch derart zu den Polen angeordnet, daß bei einer geringen Verdrehung aus der Anfangslage infolge des sich schwach verjüngenden Luftspaltes die Feldstärke im Luftraum zwischen den Polen erheblich anwächst. Auf diese Weise gelingt es, bei geringem Eigenverbrauch und verhältnismäßig kleinem Ankergewicht ein großes Drehmoment zu erzeugen. Der bewegliche Eisenflügel ist an einer in Spitzen gelagerten Spindel befestigt, die den Schaltarm trägt; das Ganze steht unter dem Einfluß einer kleinen Spiralfeder, die das Gegendrehmoment erzeugt und den Kontaktarm stets in die Anfangsstellung zurückzuziehen sucht. Abb. 7 zeigt den gesamten Aufbau des Relais

systems. Das Gewicht des beweglichen Eisenflügels beträgt einschließlich Armatur etwa 8 g. Das Drehmoment, bezogen auf eine Winkeldrehung von 90°, beträgt 3 gcm.

Als Kontaktmaterial ist Platin-Iridium verwendet, die Schaltleistung der Kontakte beträgt etwa 10 Volt-Amp. Diese lassen sich, ohne daß ein Kleben der Relaiskontakte zu befürchten wäre, noch mit Sicherheit schalten. Um größere Schaltleistungen zu erzielen, ist von anderer Seite (The Fawsett-Relais, El. World 1919) versucht worden, durch eine zusätzliche Gleichstromwicklung, die von Ölschalter-Hilfskontakten gesteuert wird, größere Kontaktdrucke zu erhalten. Hierdurch kompliziert sich die Schaltung, da wieder besondere Hilfsstromkreise nötig werden und damit verliert die Konstruktion auch ihre Einfachheit. Aus diesen

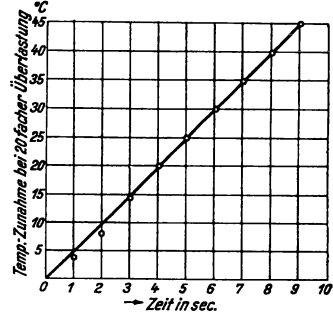


Abb. 8.

Gründen ist von einer derartigen Einrichtung bei dem hier zu beschreibenden Relais abgesehen. Beim Entwurf ist besonders auf die Kurzschlußfestigkeit der Wicklung Rücksicht genommen, die im Hinblick auf den Verwendungszweck der Relais besonders groß gemacht werden mußte. Überlastungen der Relaiswicklung bis zum zwanzigfachen Nennstrom, also etwa 100 Amp. sekundärseitig, können betriebsmäßig bei Kurzschlüssen, z. B. Klemmenüberschlag am Transformator, auftreten. Für eine Wicklung von 1 Amp. Ansprechstrom ist in Abb. 8 die Temperaturzunahme als Funktion der Zeit dargestellt. Die Kurve ist unter Zugrundelegung eines Temperaturkoeffizienten von 0,4 für Kupfer gewonnen. Die Messung wurde mit Gleichstrom oszillographisch durchgeführt; die Versuchsanordnung zeigt Abb. 9, die oszillographische Aufnahme Abb. 10.

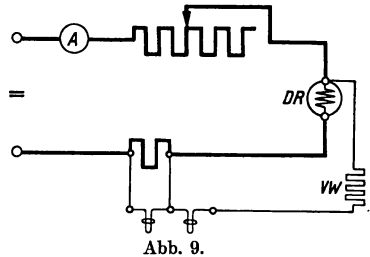


Abb. 9.

Aus den Differenzen der Amplituden der Strom- und Spannungskurve ergibt sich dann die Widerstandsänderung und daraus die Temperaturzunahme in °C

$$\frac{\left(\frac{E_n}{J_n} - \frac{E_0}{J_0}\right) \cdot 100}{\frac{E_0}{J_0} \cdot 0,4} \quad n = 1, 2, 3 \dots s.$$

Als besonderer Vorzug des hochempfindlichen Differentialstromrelais für Schutzschaltungen ist neben der hohen Überlastungs-

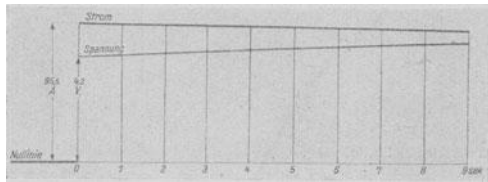


Abb. 10.

fähigkeit der sehr geringe Leistungsverbrauch beim Ansprechen anzusehen, der nur 0,1 Volt-Amp. beträgt, d. h. etwa $\frac{1}{50}$ des Verbrauches der bisher bekannten Relais. Durch Ausbalancieren und Dämpfung des beweglichen Ankers ist ferner eine große Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen erreicht. Nach dem Ansprechen kehrt das Relais selbsttätig in die Ruhelage zurück. Es ist daher vollautomatisch. Um nicht bei schwereren inneren Kurzschlüssen, z. B. bei einem Überschlag an den

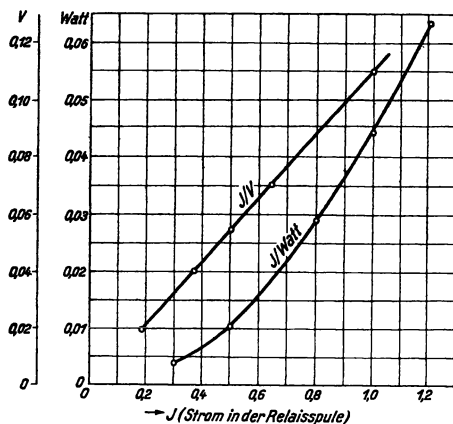


Abb. 11.

Klemmen des Leistungstransformators, das Trennen der Kontakte des Ölschalters in die Periode des abklingenden, plötzlichen Kurzschlußstromes zu legen, wird das Differentialstromrelais zweckmäßigerweise mit einem Zeitrelais für Gleichstrom vereinigt. Die Auslösung des Ölschalters erfolgt dann über die Kontakte des Zeitrelais. Die elektrischen Konstanten der Wicklung des Relais zeigt Abb. 11. Das Relais läßt sich überall da, wo ein kleiner Eigenverbrauch erwünscht ist, mit Vorteil verwenden. Das Anwendungsgebiet ist daher nicht allein auf Differentialschutz beschränkt.

3. Unabhängigkeit des Schutzes von Überlastungen außerhalb des Transformators.

a) Theoretische Grundlagen.

Es ist nun zu untersuchen, inwieweit außerhalb des Transformators auftretende Überlastungen auf den Schutz einwirken können. Wenn auf beiden Seiten des Transformators Stromwandler mit großer Amperewindungszahl verwendet werden können, würden sich keine Schwierigkeiten ergeben. Da aber die Transformatoren eine mehr oder weniger von 1 abweichende Übersetzung haben und man gern mit Stabwandlern arbeitet, von denen der eine oft nur eine geringe Amperewindungszahl

hat, liegen die Verhältnisse meist nicht so einfach, so daß eine eingehendere Untersuchung dieses Falles am Platze ist. Die folgenden Ausführungen dienen dazu, die sich hier ergebenden Fragen zu klären. Die Schutzschaltung ist aus Abb. 12 ersichtlich. Zugrunde gelegt wird Einphasen-Wechselstrom, da die Betrachtungen bei diesem übersichtlicher sind und auch für Drehstrom gelten.

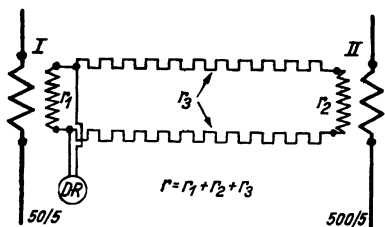


Abb. 12.

Fließt in den Primärleitern der Wandler der Nennstrom, so fließt in den Sekundärwicklungen ein Strom $J_2 = 5$ Amp., vermindert um den kleinen Leerlaufstrom J_0 , der erforderlich ist, den Spannungsabfall $J_2 \cdot r$ zu decken. Zunächst sei angenommen, daß das Differentialstromrelais DR nicht angeschlossen ist. Dann wirken auf den Wandler I die Leerlaufamperewindungen $J_0 \cdot n_1$, auf den Kern II aber die Leerlaufamperewindungen $J_0 \cdot n_2$. Man sieht also, daß der Kern die höhere magnetische Induktion erhält, der die größere Windungszahl n hat, denn der Leerlaufstrom J_0 (der auf die Sekundärseite der Wandler bezogen ist), muß für beide Wandler gleich sein, da die Sekundärwicklungen einen geschlossenen Stromkreis bilden und der Leerlaufstrom die Differenz zwischen dem Sollwert und dem wirklichen Wert des in diesem Stromkreis fließenden Stromes darstellt.

Der Leerlaufstrom erzeugt im Wandler *I* die EMK E_1 , im Wandler *II* die EMK E_2 . Zwischen den beiden Wandlern auf den Zuleitungen muß es zwei Punkte geben, zwischen denen die Spannung 0 oder doch nahezu 0 wird. Dieses sind die Anschlußpunkte für das Differentialstromrelais, durch das bei normalem Betriebe kein Strom fließen soll. Diese Anschlußpunkte liegen so, daß sich die Widerstände rechts und links von ihnen einschließlich der Widerstände der Sekundärwicklungen der Wandler zueinander verhalten wie die elektromotorischen Kräfte der Wandler. Daß diese Überlegung richtig ist, läßt sich durch einen Versuch mit Gleichstrom nachweisen, wo die Verhältnisse leicht zu übersehen sind, indem man die Wandler durch Elemente ersetzt denkt. Wenn auch dann der Wandlerstrom infolge von Überlastungen auf beiden Seiten des Transformators im gleichen Verhältnis steigt, so werden sich trotzdem diese Punkte des Minimums der Spannung verschieben, weil die Wandler verschiedene magnetische Sättigung haben und sich infolge der Magnetisierungscharakteristik das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte ändert. Infolgedessen fließt dann ein Ausgleichstrom durch das Relais, der unter Umständen so stark sein kann, daß das Relais anspricht. Dies ist durch richtige Dimensionierung zu verhindern.

b) Durchrechnung eines praktischen Beispiels.

Die Ausgleichsvorgänge lassen sich am besten an Hand eines Beispiels erläutern, und zwar ist für die folgenden Rechnungen ein verhältnismäßig ungünstiger Fall gewählt. Die Primärseite des zu schützenden Transformators soll einen Strom von 50 Amp., die Sekundärseite einen solchen von 500 Amp. führen. Auf der 50 Amp.-Seite des Transformators wird ein Stabwandler angenommen mit einem Ringkern aus hochlegiertem Blech von 190/100 mm Durchmesser und 320 mm Länge; auf der 500 Amp.-Seite ein solcher von 190/100 mm Durchmesser und 20 mm Länge. Der erste Wandler hat 10 Windungen mit 0,035 Ohm Widerstand (r_1), der andere 100 Windungen mit 0,065 Ohm Widerstand (r_2). Der Zuleitungswiderstand zwischen den Sekundärwicklungen der Wandler beträgt 0,2 Ohm (r_3). Als Differentialstromrelais dient das neue hochempfindliche Relais von 0,1 Volt-Amp. Verbrauch.

Um zu zeigen, wie sich die Verschiebung der elektromotorischen Kräfte äußert, sind in den folgenden Tabellen die elektrischen Daten für verschiedene Überlastungen dargestellt. Da mit zunehmendem Strom auch der Spannungsabfall im Sekundärkreis wächst, steigen auch die Magnetisierungsströme. Daher sind zunächst die elektromotorischen Kräfte für verschiedene Leerlaufströme J_0 berechnet. Die Zahlen mit

Tabelle 1.

J_0	AW_1	AW_1/cm	B_1	E_1	AW_2	AW_2/cm	B_2	E_2
0,1	1	0,0217	20	0,058	10	0,217	960	1,7
0,2	2	0,0435	54	0,156	20	0,435	3300	5,85
0,3	3	0,065	103	0,3	30	0,65	5300	9,4
0,4	4	0,087	170	0,5	40	0,87	6900	12,2
0,5	5	0,108	250	0,73	50	1,08	8000	14,2
0,6	6	0,13	350	1,01	60	1,3	8900	15,8
0,8	8	0,173	600	1,73	80	1,73	10000	17,7
1,0	10	0,217	960	2,8	100	2,17	10900	19,3
1,3	13	0,28	1600	4,7	130	2,8	11900	21
1,6	16	0,35	2400	7	160	3,5	12600	22,2
2,0	20	0,435	3300	9,6	200	4,35	13200	23,4
5,0	50	1,08	8000	23	500	10,8	15000	26,6

dem Index I gelten für den Wandler 50/5 Amp. Die Eisenquerschnitte sind $q_1 = 130 \text{ cm}^2$, $q_2 = 8 \text{ cm}^2$; der mittlere Kraftlinienweg beträgt etwa 46 cm.

Der Leerlaufstrom J_0 ist, wie schon erwähnt, auf die Sekundärseite der Wandler bezogen. Man sieht, daß die magnetische Induktion im Wandler I zunächst klein ist und allmählich ansteigt, während sie im Wandler II gleich zu Anfang ziemlich hoch ist und später nur noch langsam steigt. Das gleiche gilt von den elektromotorischen Kräften. Die Punkte des Spannungsminimums liegen also zunächst dicht am Wandler I (in unserem Beispiel fallen sie bei Nennstrom sogar noch in den Wandler hinein), bei steigender Überlastung verschieben sie sich dann allmählich nach dem Wandler II hin. Da nun das Relais immer an denselben Punkten liegt, so fließen durch das Relais je nach der Überlastung Ausgleichsströme, die, wenn sie 1 A übersteigen, den Schutz zum Ansprechen bringen. In der folgenden Tabelle sind nun diese Ausgleichsströme für verschiedene Überlastungen berechnet. Angenommen ist, daß das Relais unmittelbar an den Klemmen des Wandlers I liegt (Abb. 12).

Tabelle 2.

J_2	E_1	$J_2 r_1$	E_2	$J_2 (r_2 + r_3)$	i_R	u
5,9	0,058	0,206	1,7	1,56	0,1	1,18
20	0,156	0,7	5,85	5,3	0,27	4
32	0,3	1,12	9,4	8,4	0,3	6,4
42	0,5	1,48	12,2	11,2	0,25	8,5
50	0,73	1,75	14,2	13,2	0,3	10
56	1,01	1,95	15,8	14,8	0,22	11,2
65	1,73	2,27	17,7	17,2	0,1	13
74	2,8	2,6	19,3	19,5	0	14,8
85	4,7	3	21	22,5	0,3	17
98	7	3,4	22,2	25,8	3	19,5
110	9,6	3,8	23,4	29,2	etwa 10	22
166	23	5,8	26,6	44		33

J_2 ist der gemeinsame Sekundärstrom, E_1 die EMK des Wandlers I, E_2 die des Wandlers II. $J_2 r_1$ ist der Spannungsabfall des Wandlers I, $J_2 (r_2 + r_3)$ der des Wandlers II und der Zuleitung. i_R ist der Ausgleichstrom im Relais, u der Überlastungsfaktor, der angibt, das Wievielfache des Nennstromes der Überlastungsstrom beträgt. Man sieht also, daß bei kleineren Überlastungen der Punkt des Spannungsminimums noch innerhalb des Wandlers I liegt. Die Folge davon ist, daß der Wandler II einen Ausgleichsstrom in das Relais liefert. Infolgedessen ist der im Wandler I sekundär fließende Strom schwächer als der Strom im Wandler II, der Wandler I erhält daher eine größere magnetisierende Stromkomponente, wodurch seine EMK E_1 steigt. Hieraus ergibt sich der in der vorletzten Spalte angegebene Ausgleichsstrom. Da der Wandler I zunächst mit sehr geringer Sättigung arbeitet, wächst bei ihm bei zunehmender Überlastung die EMK schneller als der Ohmsche Spannungsabfall, während beim Wandler II infolge der hohen Sättigung die EMK zurückbleibt. Das Spannungsminimum verschiebt sich daher allmählich aus dem Wandler I heraus. Bei den Verhältnissen, wie sie etwa der 8. Zeile der Tabelle II entsprechen, fällt es mit dem Relaisanschluß zusammen, der Ausgleichsstrom wird hier annähernd 0. Dann wandert das Minimum auf den Wandler II zu, der Ausgleichsstrom, jetzt vom Wandler I geliefert, steigt wieder an, und zwar nunmehr sehr schnell, da bei der hohen Sättigung des Wandlers II sehr viel magnetisierende Amperewindungen notwendig werden, um seine EMK so zu erhöhen, daß das Spannungsminimum sich wieder nach

dem Relais zu verschiebt. Nach der Tabelle müßte also das Relais, das 1 A zum Ausprechen braucht, etwa bei dem 18- bis 19fachen Strom ansprechen.

Das Kurvenblatt Abb. 13 enthält noch das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte $\frac{E_1}{E_2}$, sowie den Ausgleichstrom i_R im Relais in Abhängigkeit vom Überlastungsfaktor u . Man sieht hier, wie der Relaisstrom schnell ansteigt, wenn das Verhältnis $\frac{E_1}{E_2}$ den Wert $\frac{r_1}{r_2 + r_3} = 0,132$ überschreitet.

Transformatoren für höhere Spannungen und geringe Stromstärken, bei denen der betrachtete Fall in Frage kommt, besitzen eine Kurzschlußimpedanz von etwa 5 bis 10%, so daß im ungünstigsten Falle, wenn die Generatorspannung konstant bliebe, höchstens mit dem zwanzigfachen Strom zu rechnen wäre. Da aber die Generatorspannung bei Kurzschlüssen auch stark abfällt, wird dieser Wert gar nicht erreicht, so daß der Differentialschutz für die Praxis ausreicht.

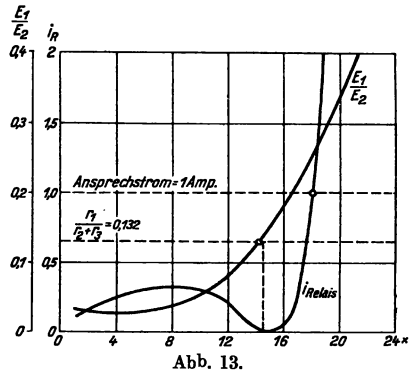


Abb. 13.

Die Windungszahlen der Wandler sind, wie schon erwähnt, genau nach dem Übersetzungsverhältnis gewählt, z. B. bei 50/5 A 10 Windungen. Weicht man hiervon ab, so wird das Verhalten des Schutzes gleich ungünstiger. Wählt man z. B. bei dem Wandler I nur 9 Windungen, während der Wandler II 100 Windungen behält, so kann man aus den Tabellen ersehen, daß bei 1,2fachem Strom der Relaisstrom schon 0,6 A beträgt, bei vierfacher Überlastung bereits 1,8 A. Der Schutz würde also schon bei etwa zweifacher Überlastung auslösen.

Der Unempfindlichkeitsfaktor des Schutzes beträgt bei obigem Beispiel etwa 25%, wenn man im Relaiskreis noch 0,1 Ohm Leitungswiderstand annimmt.

Bei den Untersuchungen ist angenommen, daß der Primärstrom und Sekundärstrom des zu schützenden Leistungstransformators in Phase sind. Infolge des Leerlaufstromes ist dies nicht ganz der Fall. Die Leerlaufkomponente beträgt aber nur einige Prozent des Vollaststromes und reicht daher bei normaler Belastung nicht aus, das Differentialstromrelais zum Ansprechen zu bringen. Bei Überlastung oder Kurzschluß nimmt der Leerlaufstrom sogar noch ab, so daß die Phasenverschiebung noch kleiner wird. (Abb. 14.). Der Haupttransformator kann einfach wie ein Zwischenwandler behandelt werden und wirkt wie eine Erhöhung des Leitungswiderstandes zwischen den Sekundärwicklungen der Stromwandler. Die Sättigung des einen Wandlers kann deshalb etwas eher erfolgen, und die Anschlußpunkte der Relais verschieben sich etwas. Der Einfluß ist aber nur gering, die Phasenverschiebung des Leistungstransformators daher praktisch zu vernachlässigen.



Abb. 14.

Experimentelle Bestätigung der Rechnung.

Die Rechnung wurde nun noch praktisch nachgeprüft mit Hilfe der gleichen Anordnung, die ihr zugrunde lag. Bei zehnfacher Überlastung ergab sich ein Relaisstrom

von 0,6 A; bei zwölfacher sank er annähernd auf 0, bei vierzehnfacher erreichte er wieder 1 A und stieg dann sehr schnell weiter. Die Messungen bestätigten also die Theorie, wenn sie auch in ihrem absoluten Wert etwas abweichen. Abweichungen lassen sich aber nie vermeiden, da die Magnetisierungskurven des Eisens sehr verschieden sind. Bei der Berechnung ist auf die Eisenverluste keine Rücksicht genommen, wodurch die Phase der magnetisierenden Amperewindungen beeinflusst wird. Der hierdurch verursachte Unterschied ist aber gering, so daß er für die Praxis zu vernachlässigen ist.

Ergebnis.

Man kann demnach einen Differentialschutz auch bei kleinen Stromstärken mit Stabwandlern bauen, wenn man das empfindliche Relais verwendet. Als untere Grenze sind etwa 40 A anzunehmen, da bei geringerer Stromstärke die Leistung eines Ringkernes mit erträglichen Abmessungen nicht mehr ausreicht. Dabei brauchen die Wandler nicht die gleiche Charakteristik, also auch nicht die gleiche Form des Eisenkernes zu haben, wenn man sich damit begnügt, daß der Schutz bei zwölfacher Überlastung noch nicht anspricht. Es ist nur erforderlich, daß die Windungszahl bei allen Wandlern genau dem Nennwert des Übersetzungsverhältnisses gleichgemacht wird.

Zusammenfassung.

Es wird nachgewiesen, daß man einen Differentialschutz nach Merz-Price bei Verwendung von Stabwandlern¹⁾ auch dann ausführen kann, wenn man Wandler verwendet, die nur eine kleine Leistung haben, also bei geringen Stromstärken. Dabei muß man ein besonders empfindliches Differentialstromrelais verwenden, das ausführlich beschrieben wird. Vor allem muß die Bedingung erfüllt sein, daß der Schutz nicht bei Überlastungen außerhalb des Transformators anspricht, sondern nur bei Fehlern am Transformator selbst. Es wird nun nachgewiesen und an Hand eines praktischen Beispiels rechnerisch verfolgt, daß diese Bedingung erfüllbar ist, auch wenn die Stromwandler auf der Primär- und Sekundärseite des Leistungstransformators keine gleiche Charakteristik haben und auf einer Seite nur kleine Stromstärken zur Verfügung stehen, trotzdem aber Stabwandler verwendet werden sollen.

¹⁾ Auch Einleiterstromwandler genannt.

Die Herstellung stark raumtemperaturabhängiger elektrischer Widerstände.

Von **Heinz Grüß.**

Mit 4 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Wärmelaboratorium des Wernerwerkes M der Siemens & Halske A.-G.

Eingegangen am 14. September 1925.

Es soll im folgenden eine Methode beschrieben werden, die gestattet, elektrische Widerstände herzustellen, deren Widerstandswert stark raumtemperaturabhängig ist. Der Wunsch, den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes möglichst über das natürliche Maß des Materials zu vergrößern, tritt häufig in der Temperatur-Meßtechnik auf. Dieselbe Forderung tritt heran bei Meßvorgängen, die ungewollt stark temperaturabhängig sind und deshalb unter Umständen durch besondere Kunstschaltungen temperaturunabhängig gemacht werden sollen. Auch in diesem Fall, der zu der vorliegenden Arbeit führte, sollte ein Meßvorgang, der an sich stark temperaturabhängig war, kompensiert werden.

Das Problem war, den natürlichen Temperaturkoeffizienten des Eisens oder Nickels von ca. 5% pro 10° C auf ca. 20% pro 10° C zu bringen. Die Lösung der Aufgabe ist im Prinzip folgende:

Be findet sich ein Widerstandsdraht in einem gasförmigen Medium und erhält er etwa durch elektrische Heizung eine gewisse Temperaturerhöhung über die der Wand seines Gasraumes, so wird er im allgemeinen die Temperaturschwankungen des Mediums, in dem sich das widerstandenthaltende Gefäß befindet, mitmachen, und zwar wird die Temperaturschwankung dT_d des Drahtes im Zahlenwert gleich der Schwankung der Umgebung dT_u sein, wenn die die Heizenergie ableitenden V und die Wärmeleitung in Summa nicht temper

ersichtlich, daß $dT_d \geq dT_u$ ist, wenn die Energie ist, was im allgemeinen der Fall sein dürfte

Aus dem Diagramm 1 ist ersichtlich, daß, wenn man bei wachsender Raumtemperatur eine Verbesserung der wärmeableitenden Vorgänge annimmt, die Temperaturerhöhung des Drahtes dT_d infolge Temperaturanstieg der Umgebung kleiner

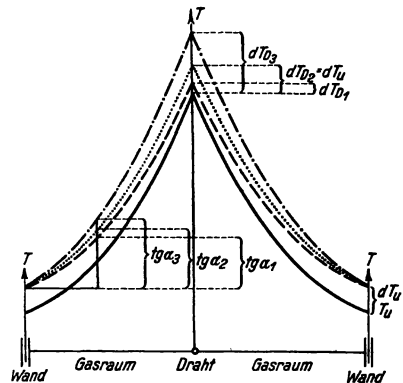


Abb. 1.

sein muß als dieser Temperaturanstieg dT_u . Dabei würde der jeweilige Differentialquotient der Temperatur-Ort-Funktion, im Bild angedeutet durch die Tangente, ein Maß für die wärmeableitenden Vorgänge, ihre Unterschiede infolge Temperaturerhöhung dT , ein Maß für ihre Temperaturabhängigkeit sein.

Setzen wir nun den Fall, es läge ein Gas vor, dessen wärmeableitende Vorgänge in dem Sinne temperaturabhängig wären, daß bei erhöhter Raumtemperatur die Wärmeableitung schlechter vor sich ginge als bei der Ausgangstemperatur dT_u , so resultiert eine Kurve in unserem Diagramm für die Temperatur-Orts-Funktion, die von der Ausgangstemperaturkurve sich in Richtung zum Heizdraht entfernt, d. h. steiler verläuft, die Tangenten dieser Kurve wären dann wieder das Maß der Wärmeableitungsvorgänge bei den beiden Temperaturen der Wand T_u und $T_u + dT_u$. Als Resultat wäre eine Temperaturerhöhung des Drahtes dT_d zu verzeichnen, die größer ist als die Temperaturänderung der Wand dT_u . Man hätte also den natürlichen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes um einen Faktor zu vergrößern, der sich aus dT_u und dT_d wie folgt angeben läßt: $\beta = a \cdot \frac{dT_d}{dT_u}$, wo a der natürliche Temperaturkoeffizient des Widerstandes bedeutet.

Um die Gedankengänge experimentell zu prüfen, wurde eine Apperatur angewandt, die aus einem Metallklotz bestand, in dessen 4 Bohrungen 4 Platindrähte axial ausgespannt waren. Der Widerstand dieser Drähte, die hintereinandergeschaltet durch einen elektrischen Strom auf ca. 160°C erhitzt wurden, wurde bei Zimmertemperatur des Metallklotzes gemessen. In den Bohrungen des Klotzes befand sich als wärmeableitendes Gas reine Kohlensäure, die einen verhältnismäßig großen Temperaturkoeffizienten des Wärmeleitungsvermögens besitzt. Jetzt wurde der Klotz in einen Raum mit ca. 20° höherer Temperatur gebracht und der Widerstand der Platindrähte bei demselben Heizstrom wieder gemessen. Tatsächlich war der Widerstandszuwachs der Platindrähte kleiner als sich aus der Temperaturdifferenz des Klotzes und dem normalen Temperaturkoeffizienten des Platindrahtes berechnete, und zwar um ca. 30%.

Nun liegt die Schwierigkeit darin, einen wärmeausgleichenden Vorgang zu finden, dessen Temperaturkoeffizient nicht positiv, d. h. der mit wachsender Temperatur besser vor sich geht, sondern einen solchen zu finden, dessen Temperaturkoeffizient negativ ist, da man nur mit Vorgängen den erwünschten Effekt erhält, die mit wachsender Raumtemperatur schlechter vor sich geht.

Von den drei obengenannten wärmeausgleichenden Vorgängen hat die Strahlung, wie sich leicht zeigen läßt, gar keine Temperaturkoeffizienten, wenigstens unter der Voraussetzung, daß der Emissionskoeffizient in dem Bereich von wenigen Graden, auf den es hier ankommt, konstant ist. Diese Voraussetzung gilt tatsächlich. Die Konvektion selbst ist bei konstanter Dichte des wärmeableitenden Gases, die aus apparativen Gründen angenommen werden muß, auch temperaturunabhängig. Es bleibt daher, um technisch verwertbare Effekte zu erzielen, nur das Wärmeleitvermögen.

Nun haben alle Gase einen positiven Temperaturkoeffizienten von etwa derselben Größenordnung, wie den der Kohlensäure. Man wird daher im Prinzip stets den Vorgang des scheinbar verkleinerten Temperaturkoeffizienten erhalten, wie in dem obigen Beispiel der Kohlensäure erläutert wurde.

Nun ist aus der Literatur bekannt¹⁾, daß dissoziierende Gase ein Wärmeleit-

¹⁾ Isnardi: Zeitschr. f. Elektrochem. 21, S. 405. 1915.

vermögen haben, das infolge des Energietransportes anlässlich der Dissoziation und Assoziation der einzelnen Moleküle einen anormalen hohen Wert aufweist. Es lag nun nahe, ein derartiges dissoziierendes Gasgemisch zu untersuchen, das in einem möglichst kleinen Temperaturbereich dissoziiert und eine möglichst große Reaktionsgeschwindigkeit aufweist; denn, wenn das Wärmeleitvermögen im Temperaturgebiet der Dissoziation einen anormal großen Wert besitzt, so folgt daraus, daß es auch einen großen Temperaturkoeffizienten während des Überganges vom normalen, undissoziierten zum dissoziierten Gas aufweisen muß. Die Größe des Temperaturkoeffizienten dieser Wärmeleitfähigkeit ist gegeben durch die Größe des anomalen Leitvermögens oder was dasselbe besagt, durch die Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmetönung, ferner durch das Temperaturintervall der Dissoziation, denn je kleiner dieses ist, desto stärker muß die anormale Wärmeleitfähigkeit zu den normalen beider Gaskomponenten übergehen, d. h. desto größer muß der positive und negative Leitfähigkeitskoeffizient sein. Die Größe dieses Temperaturgebietes ist nach dem zweiten Hauptsatz wiederum nur abhängig von der Wärmetönung.

Als einziges Gas, das bei Zimmertemperatur-Dissoziation unter technischen brauchbaren Drucken erleidet ist Stickstofftetroxyd bekannt. Es eignet sich für diese Zwecke besonders gut wegen seiner großen Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ und großen Wärmetönung. Es wird sich daher folgendes Diagramm voraussetzen lassen (Abb. 2).

Man wird mit steigender Temperatur des Widerstandsmaterials, d. h. mit steigender Heizstromstärke und damit auch mit steigender Temperatur des umgebenden Gases zuerst eine Depression des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes erhalten, später wenn die Dissoziation abklingt, wird die Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Temperatur kleiner, der Temperaturkoeffizient also negativ und damit wird der gewünschte Effekt einer anomalen Temperatursteigerung des Drahtes einsetzen, wenn die Außentemperatur sich erhöht (siehe Abb. 1).

Es ist ersichtlich, daß für die Größe dieses Effektes in erster Linie die Temperatur des Widerstandsdrahtes ausschlaggebend sein muß. Nehmen wir an, wir können den wärmeausgleichenden Vorgang pro Grad Raumtemperatur-Steigerung um 1% verkleinern, was als Mittelwert über das ganze Temperaturgebiet zwischen Wand und Draht gelten soll; es wird die Drahtübertemperatur-Steigerung dT_d proportional der Drahttemperatur T_d wachsen. Hat der Draht beispielsweise $T_d = 400^\circ$ Temperatur, so werden die 1% Änderung der Wärmeableitung eine Temperaturerhöhung um 4° C erwirken, d. h. bei Erhöhung der Raumtemperatur von 0° auf 1° wird der Draht $1 + 4 = 5^\circ$ C wärmer. Wenn beispielsweise der Temperaturkoeffizient auf 400° bezogen 0,25% pro 1° C ist, so ergibt sich ein scheinbarer Koeffizient von 5 mal 0,25 = 1,25% pro 1° C, d. h. ungefähr das Dreifache von dem Koeffizienten bei Zimmertemperatur. Tatsächlich konnten aber weit größere Temperaturkoeffizienten festgestellt werden, obgleich hohe Temperaturen anzuwenden unzweckmäßig ist, da die optimale Tempe-

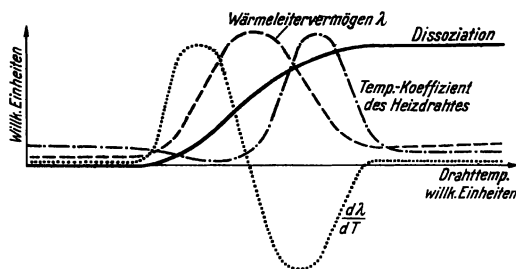


Abb. 2.

¹⁾ Selle: Zeitschr. f. physikal. Chem. 104, 1, 1923.

ratur nach oben hin begrenzt ist. Kommt man nämlich in ein Temperaturgebiet des Heizdrahtes, in welchem das Gas schon vollständig dissoziiert ist, so ergibt eine weitere Temperaturerhöhung des Drahtes eine Abnahme des Effektes, da dann stets größer werdende Teile des Gasgebietes keine anormale Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Der optimale Punkt ist bei einem Dissoziationsgleichgewicht natürlich stark abhängig vom Druck und man kann für jede Drahttemperatur, wenigstens in gewissen Grenzen, einen Gasdruck wählen, der, der Temperatur koordiniert, einen maximalen Effekt gibt. Nun ist der Gasdruck und damit die optimale Temperatur durch den Kondensationsdruck, der für Stickstofftetroxyd bei Zimmertemperatur ca. 1 Atm. beträgt, begrenzt.

Methode der Messung.

Es wurde als Widerstand und Gefäß eine gewöhnliche, von S. & H. hergestellte Eisendrahtlampe mit 0,04 mm dickem Eisendraht benutzt. Die Lampen wurden mit NO_2 — N_2O_4 -Gemischen von bekannter Konzentration und bekanntem Druck gefüllt. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandsdrahtes wurde nun in Abhängigkeit von der Heizstromstärke bei verschiedenen Raumtemperaturen gemessen.

Das Gas wurde aus Arsenik und rauchender Salpetersäure in einer Glasapparatur entwickelt. Gummistopfen, Schläuche und möglichst auch Glasschliffe mußten vermieden werden. Das entwickelte Gas wurde zuerst durch Wasserkühlung von Wasser befreit und darauf mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Gas, das hauptsächlich aus N_2O_3 bestand, wurde durch Kühlung kondensiert und durch einen Strom von trockenem Sauerstoff im Überschuß in N_2O_4 verwandelt. Der überschüssige Sauerstoff und Reste anderer Gase wurden durch mehrmaliges Auspumpen der Apparatur bis zum Sieden der stark gekühlten Flüssigkeit ausgepumpt und dann das Tetroxyd mehrere Male destilliert. Große Sorgfalt erforderte die Trocknung und das Füllen der Widerstandslampen, da die geringsten Spuren Wasserdampf mit dem Gas Salpetersäure bildeten, die die Eisendrähte, besonders bei höherer Temperatur, zerstörte. Auch das Füllen war dadurch schwierig, daß gefettete Hähne, die mit die Ursache für die Wasserbildung durch Oxydation des Fettes gaben, unbedingt vermieden werden mußten. Die Lampen wurden nach sorgfältiger Trocknung an ihrem angeschmolzenen Gaszuleitungsrohr abgeschmolzen. Eine Analyse des Gases ergab keinen meßbaren Luft- oder Sauerstoffgehalt mehr. Die Verunreinigungen konnten nach Art der Fraktionierungsmethode auf ca. $\frac{1}{1000}\%$ geschätzt werden.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wurde durch Strom- und Spannungsmessungen in einem Ölbad bestimmt. In Abb. 3 erkennt man an vorläufigen Versuchen, die mit stark verunreinigtem Gas vorgenommen wurden, den allgemeinen Charakter und den Erfolg der Methode. Abb. 4 gibt die Messungen für 100 mm Hg-Druck bei Zimmertemperatur wieder. Es wurde mit der Theorie in Einklang gefunden, daß höheren Temperaturen der Drähte auch höhere Drucke entsprechen, daß bei höheren Temperaturen die erzielten Effekte größer werden und daß die Heizstrom-Temperatur-Koeffizienten-Diagramme im wesentlichen dem theoretischen Beispiel (Abb. 2) entsprechen. Abb. 4 zeigt, daß der erwartete Effekt bei reinem Gas sehr groß ist und daß infolge der starken Stromabhängigkeit des Effektes eine technische Verwertung für quantitative Temperaturmessung nicht in Frage kommt, zum mindesten nicht bei den angegebenen Verhältnissen, auch ist der Effekt sehr stark temperaturabhängig, so daß eine geradlinige Charakteristik der Temperaturskala nicht zu erwarten ist.

Um die starke Abhängigkeit des Widerstandes von der Heizstromstärke zu verringern, werden Versuche angestellt, durch Beimengungen unwirksamer Gase die Kurve zu verflachen. Es ging daraus hervor, daß man wohl die Möglichkeit hat, Widerstände mit Temperaturkoeffizienten von ca. 3% pro 1° C zu erzielen.

Allerdings ist auch hier wieder der Effekt verhältnismäßig temperaturabhängig, was die Temperaturkurve ungünstig beeinflusst. Will man eine möglichst gradlinige Charakteristik erzielen, so muß man durch weitere Verdünnung des Tetroxyds den Effekt noch weiter schwächen und erhält dann einen Temperaturkoeffizienten von 0,8% pro 1° C, was immerhin noch eine Verdoppelung der Empfindlichkeit normaler Widerstandsthermometer bedeutet.

Es soll noch als Kuriosum mitgeteilt werden, daß es gelang, mit Eisendrahtlampen auch negative Temperaturkoeffizienten des Widerstandes herzustellen, dadurch, daß man in die Glaskörper soviel Stick-

stoff-Tetroxydgas gab, daß sich infolge des geringen Dampfdruckes bei normalen Temperaturen das Gas zum Teil im flüssigen Zustand ausschied. In diesem Fall hat man außer dem Dissoziationsgleichgewicht auch noch das stark temperaturabhängige Dampfdruckgleichgewicht. Die Verhältnisse sind aber dadurch so kompliziert, daß eine theoretische Erklärung des experimentell gefundenen negativen Koeffizienten nicht möglich war.

Es gibt auch eine weitere Möglichkeit, einem Gasgemisch künstlich einen großen, negativen Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens zu verleihen. Gedacht sei ein permanentes Gas mit sehr gutem Wärmeleitvermögen, etwa Wasserstoff. Ferner befinden sich in diesem Gasraum der Dampf einer Flüssigkeit, der selbst ein sehr schlechtes Wärmeleitvermögen besitzt und dessen Spannung sehr stark von der Raumtemperatur, die mit diesem Apparat gemessen

werden soll, abhängt. Der Prozentgehalt des in dem Gemisch vorhandenen Wasserstoff ist einzig und allein, und zwar sehr stark abhängig von der Temperatur, die gemessen werden soll. Damit ist aber auch das Wärmeleitvermögen der Mischung stark temperaturabhängig, und zwar wird wachsende Temperatur das Wärmeleitvermögen verschlechtern und damit wird der gewünschte Effekt der Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandsmaterials eintreten. Dieser Effekt wurde

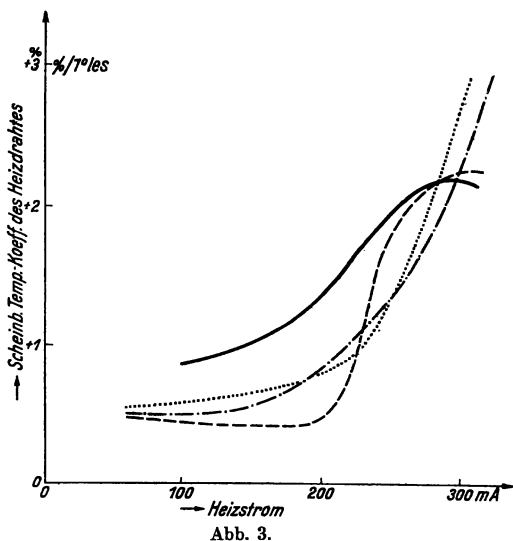


Abb. 3.

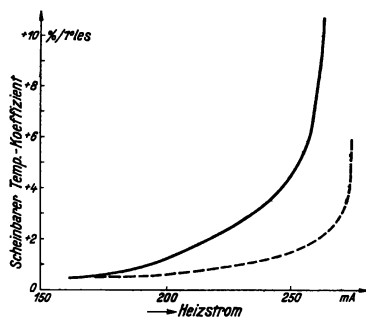


Abb. 4.

in einer Mischung von Wasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff tatsächlich gefunden. Es ist aber die Vergrößerung des natürlichen Widerstandskoeffizienten durch diese Methode nicht vergleichbar mit der der vorher beschriebenen Methode.

Zum Schluß ist noch zu bemerken, daß die Thermometer, die mit künstlicher Heizung der Meßdrähte arbeiten, wie das in diesem Falle Voraussetzung ist, trotz dieser Erhitzung und der Wärmeabgabe nach außen, eine einwandfreie Messung von Raumtemperaturen gestatten. Das gilt allerdings nur unter einer Voraussetzung; unter der Bedingung, daß die Wände der Widerstandslampe vor Zugluft geschützt werden müssen. Eine Temperaturmessung unter diesen Umständen war mit Hilfe von Stickstofftetroxydlampen durchaus einwandfrei.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die gestattet, den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes eines Metalles scheinbar zu vergrößern, dadurch, daß der Metalldraht etwa durch einen elektrischen Strom erhitzt wird und sich in einem Medium mit starker Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens befindet. Die Raumtemperaturschwankungen übertragen sich auf den erhitzten Draht in verstärktem Maße.

Als Medium mit diesen Eigenschaften hat sich Stickstofftetroxyd bewährt. Die Methode gestattet Raumtemperaturdifferenzen mit einer 5—10fach vergrößerten Empfindlichkeit und annähernd gleicher Genauigkeit zu messen, wie mit normalen Widerstandsthermometern.

Die Skalencharakteristik ist allerdings sehr unproportional, wodurch die Anwendbarkeit stark beeinträchtigt wird.

Beiträge zum Studium der Kupferelektrolyse in kupferchlorürhaltigen Elektrolyten.

Von Günther Hänsel.

Mit 17 Textabbildungen und 2 Tafeln.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.

Eingegangen am 14. Juli 1925.

A. Einleitung.

Die Raffination des Kupfers auf elektrolytischem Wege findet seit Jahren ausgedehnte Verwendung im Großbetrieb und hat das hüttenmännische Verfahren größtenteils verdrängt, da das Elektrolytkupfer das Hüttenraffinadkupfer an Reinheit (99,95% gegen 99,6%) weit übertrifft. Die Elektrolyse wird in schwefelsaurer Kupfersulfatlösung ausgeführt und liefert das Kupfer in glatten und dichten Platten. Im Laufe der Jahre ist das elektrolytische Raffinationsverfahren technisch so vervollkommen worden, daß man es wohl als das beste elektrolytische Verfahren des Großbetriebes ansehen kann.

An Versuchen hat es nicht gefehlt, eine möglichst große Kupfermenge unter dem Aufwande der geringsten Energie abzuschneiden. Ein Weg, diesem Ziel näherzukommen, bietet die Verwendung eines kupferchlorürhaltigen Elektrolyten.

Nach dem Faradayschen Gesetz ist während der Elektrolyse zum Lösen oder Abscheiden eines Metalles für ein Grammäquivalent stets die Elektrizitätsmenge von 96 500 Coulombs oder 96 500 Amperesekunden = 26,8 Amperestunden erforderlich. Da bei der Elektrolyse in Kupfersulfatlösung das Kupferion in der zweiwertigen Form vorliegt — das Atomgewicht des Kupfers ist 63,57 — so werden durch 26,8 Amperestunden 31,785 g Cu oder durch 1 Amperestunde 1,186 g Cu an der Kathode abgeschieden. Arbeitet man hingegen mit einem kupferchlorürhaltigen Elektrolyten, der das Kupfer in der ersten Wertigkeitsstufe gelöst enthält, so wird durch

1 Amperestunde 2,372 g Cu

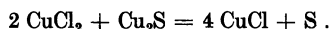
abgeschieden, d. h. die Elektrizitätsmenge zur Abscheidung von Kupfer ist in diesem Falle nur halb so groß als bei der Elektrolyse aus Kupfersulfatlösung. Diese chemischen Betrachtungen wurden bestätigt durch die Untersuchungen von Matteucci, Bequerel, Pogg, Buff, Quinke und Renault¹⁾.

Als erster hat Höpfner versucht, die Kupferelektrolyse aus kupferchlorürhaltiger Lösung in den Großbetrieb einzuführen. Nach seinem Verfahren²⁾ werden die Erze

¹⁾ Z. Elektrochemie Bd. 2, S. 25.

²⁾ Z. Elektrochemie Bd. 5, S. 404, Bd. 8, S. 138 u. 177, D.R.P. 53782.

mit einer Kupferchloridlösung gelaugt, wodurch das Kupfer unter Reduktion des Chlorids zum Chlorür in Lösung geht.

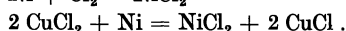
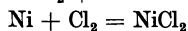
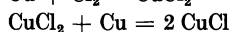
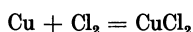


Da aber Cuprochlorid in Wasser schwer löslich ist, so enthält die Lauge Calciumchlorid, welches die Löslichkeit für Kupferchlorür unter Bildung eines Komplexsalzes stark erhöht. In den Bädern wird an der Kathode das Kupfer auf dünnen Kupferblechen niedergeschlagen, an der Graphitanode der Elektrolyt zu Kupferchlorid oxydiert. Da ein Gehalt der Lösung an Kupferchlorid nachteilig auf das Kathodenkupfer wirkt, so ist der Elektrolyt an der Kathode und Anode durch ein Diaphragma aus Pergamentpapier voneinander getrennt. Die zu entkupfernde Lösung durchfließt entweder die Kathoden- oder die Anodenräume. Zum Auslaugen der Erze wird wieder die stark oxydierte Anodenlauge benutzt. Wegen Schwierigkeiten in der Laugerei und der geringen Haltbarkeit der Diaphragmen hat das Verfahren nicht zum Erfolge führen können. Trotzdem Coehn und Lenz¹⁾ den Hauptmangel des Höpfnerverfahrens dadurch beseitigen, daß sie ohne Diaphragmen arbeiten, hat auch das verbesserte Verfahren keine praktische Anwendung gefunden.

Mehrere Jahre lang ist bei der Canadian Copper Co. ein Verfahren von D. H. Browne²⁾ zur elektrolytischen Aufarbeitung von Kupfernickelstein in Betrieb gewesen. Die Kupfernickelerze werden in Konvertern zu einem Stein verblasen, der ungefähr folgende Zusammensetzung hat:

54,3% Cu, 43,1% Ni, Rest S und weniger als 1% Fe.

Er wird teils zu Anoden gegossen, teils zu Schrott verarbeitet. In Türmen wird dieser durch herabrieselnde Kochsalzlauge unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor ausgelaugt.



Die Kupferchlorür und Nickelchlorid enthaltende Lösung fließt dann in die Bäder, deren Anoden aus Kupfernickelstein und deren Kathoden aus dünnem Kupferblech bestehen. Da aber die an der Kathode abgeschiedene Kupfermenge der an der Anode gelösten Menge beider Metalle äquivalent ist, also für ein in Lösung gehendes Kilogramm Nickel 2,16 kg Kupfer aus dem Elektrolyten niedergeschlagen wird, so muß in der Lösung der Kupfergehalt von Bad zu Bad abnehmen, während die Nickelkonzentration ansteigt. Die abfließende Lösung — mehr eine unreine Nickellösung — wird nach dem Ausfällen des Kupfers mit Natriumsulfid noch elektrolytisch auf Nickel verarbeitet. Dieses Verfahren soll so gut gearbeitet haben, daß es teilweise den alten Orfordprozeß verdrängt hatte.

Trotzdem einige Werke nach dem Verfahren von Höpfner und Browne mehrere Jahre lang gearbeitet haben, sind doch keine näheren Einzelheiten darüber in der Literatur bekannt geworden. Selbst die wichtige Frage, wie sich Metalle, die neben Kupfer im Elektrolyten gelöst sind, während der Elektrolyse verhalten, wird nur ganz kurz gestreift. Engelhardt und Hosenfeld haben bereits vor einigen Jahren³⁾ auf den großen wirtschaftlichen Vorteil hingewiesen, wenn es gelänge, im

¹⁾ Z. Elektrochemie Bd. 2, S. 25.

²⁾ Z. Elektrochemie Bd. 9, S. 392.

³⁾ Wissenschaftl. Veröffentlichungen a. d. Siemens-Konzern Bd. 2, S. 449.

kupferchlorürhaltigen Elektrolyten eine Kupferraffination auszuführen. Eine bestimmte Kupfermenge könnte dann mit der halben Elektrizitätsmenge und in der Hälfte der Zeit unter gleichzeitiger Verkleinerung der ganzen Anlage aufgearbeitet werden, als es bislang in Kupfersulfatlösung möglich war.

Vorliegende Arbeit hat nun das Ziel, an der Hand eingehender Untersuchungen ein klares Bild über die Vorgänge bei der Kupferelektrolyse aus kupferchlorürhaltigen Elektrolyten zu bringen.

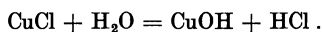
B. Experimenteller Teil.

Da auf den Verlauf einer Elektrolyse stets die Zusammensetzung des Elektrolyten den weitaus größten Einfluß hat, so ist es wohl zweckmäßig, die Betrachtungen über den Elektrolyten allen anderen Erörterungen voranzustellen.

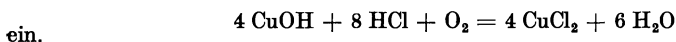
I. Der Elektrolyt.

a) Die Zusammensetzung.

Im Gegensatz zu Kupfersulfat ist das Kupferchlorür nur wenig in Wasser löslich und wird durch Hydrolyse in das gelbe Cuprohydroxyd und Salzsäure gespalten.



Der Zerfall schreitet aber nach Gröger¹⁾ noch weiter fort, denn die freigewordene Salzsäure und der Luftsauerstoff wirken auf das Cuprohydroxyd nach der Gleichung



Durch den Verbrauch der Salzsäure nimmt nach dem Massenwirkungsgesetz die Hydrolyse des Kupferchlorürs beständig zu. Um sie zu vermeiden, muß die Cuprochloridlösung stets schwach sauer sein. Läßt man z. B. eine nur schwach salzsaure Kupferchlorürlösung an der Luft stehen, so bildet sich nach ein bis zwei Tagen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine grüne schmierige Schicht eines basischen Kupferchlorids, für die Proust¹⁾ die Zusammensetzung $3 \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ angibt. Die Acidität ist infolge Oxydation so gering geworden, daß dieses basische Chlorid beständig ist.

Da in verdünnter Salzsäure, z. B. in einer etwa 0,25 n-Salzsäure (0,9 g HCl in 100 ccm) nur geringe Mengen Kupferchlorür löslich sind, so würde eine solche Lösung wegen des geringen Kupfergehaltes niemals für die Elektrolyse geeignet sein. Die Löslichkeit von Cuprochlorid wird aber beträchtlich erhöht bei Gegenwart von Alkali- und Erdalkalichloriden, sowie von größeren Mengen Salzsäure unter Bildung komplexer Salze bzw. Säuren. Mit Chlorkalium und Salzsäure entstehen nach Bodländer und Storbeck²⁾ die Verbindungen

KCuCl_2 bzw. HCuCl_2 bei einer Chlorionenkonzentration bis 0,5 normal und

K_2CuCl_3 bzw. H_2CuCl_3 bei einer Chlorionenkonzentration über 0,5 normal.

Um auch stets eine genügend große Kupfermenge als Kupferchlorür in Lösung

¹⁾ Gmelin-Kraut, Bd. V 1, S. 892. ²⁾ R. Aegg, Handb. d. anorgan. Chemie B. II 1, S. 512.

zu haben, müssen die Chlorid- bzw. Salzsäurekonzentrationen ziemlich hoch sein. Es wurde daher einheitlich für alle Versuche folgende Zusammensetzung gewählt:

Konzentration an Chloriden oder Salzsäure	3 normal
Konzentration an Salzsäure zur Vermeidung von Hydrolyse	0,25 normal = 0,9 % HCl,
Konzentration von Kupferchlorür	0,33 normal = 2,119% Cu .

Nach obigen Angaben muß man die in dieser Lösung enthaltenen komplexen Salze von der Säure H_2CuCl_4 ableiten, da allein diese Verbindungen bei so hoher Chlorionenkonzentration beständig sind.

b) Die analytischen Bestimmungsmethoden des Elektrolyten.

Der Elektrolyt enthält gelöst:

1. Alkali- oder Erdalkalichlorid,
2. Salzsäure,
3. Kupferchlorür,
4. Kupferchlorid, das durch Oxydation des Kupferchlorürs entstanden ist.

Da man bestrebt sein wird, die Menge der einzelnen Bestandteile auf eine schnelle und einfache Art zu ermitteln, so wird man maßanalytischen Bestimmungsmethoden den Vorzug geben.

1. Bestimmung der Chloride.

Allgemein wurde die Bestimmung so ausgeführt, daß man zunächst das Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällte und dann das Filtrat auf die Chloride untersuchte. Kochsalz und Chlorkalium wurden als Natrium- und Kaliumsulfat gewogen. Die Bestimmung von Ammoniumchlorid war wesentlich einfacher. Nach der gewöhnlichen Methode wurde der Ammoniak aus der kupferfreien Lösung bzw. direkt aus dem Elektrolyten durch Erhitzen mit einer 30proz. Natronlauge in Freiheit gesetzt und in einer bestimmten Menge n_{10} -Schwefelsäure absorbiert. Aus dem Verbräuche derselben wurde der Gehalt an Ammoniumchlorid ermittelt.

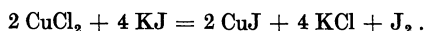
Die Bestimmung der Erdalkalichloride wurde nach den gebräuchlichen gravimetrischen Methoden ausgeführt. Es wurde daher das Barium als Bariumsulfat und das Magnesium als Magnesiumpyrophosphat gewogen und aus diesen Werten die Menge der gelösten Erdalkalichloride berechnet. In einer Calciumchloridlösung wurde mit Ammonoxolat oxalsaurer Kalk gefällt, der entweder zu Calciumoxyd (CaO) geglüht oder in Schwefelsäure gelöst wurde. In diesem Falle konnte man durch Titration mit Kaliumpermanganat den Calciumchloridgehalt bestimmen.

2. Bestimmung der Salzsäure.

Durch Titration mit Natronlauge ist die Menge der Salzsäure leicht festzustellen. Phenolphthalein ist als Indikator unbrauchbar, da die Rotfärbung erst dann eintritt, wenn bereits das gesamte Kupfer als Hydroxyd gefällt worden ist. Es kommen daher nur solche Indikatoren in Frage, die schon am Neutralpunkt einen Umschlag geben, wie Methylorange und Methylrot. Am besten bewährte sich Methylrot, das in saurer Lösung eine violettrote, in alkalischer eine gelbe Farbe gibt, während es am Neutralpunkt farblos ist.

3. Bestimmung des Kupferchlorids.

Der Gehalt des Elektrolyten an Cuprikupfer wurde nach der jodometrischen Methode ermittelt. Fügt man zu einer Kupferchloridlösung Jodkalium im Überschuß, so wird unter Abscheidung von Cuprojodid (CuJ) Jod in Freiheit gesetzt.



Das Jod wurde mit einer Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Zu der Probe von 2 ccm Lösung fügte man 10 ccm einer 50 proz. Essigsäure zu. Man erreichte dadurch, daß obige Reaktion momentan verlief, während sie in rein salz- oder schwefelsaurer Lösung nur äußerst langsam vor sich ging.

Bei den Titrationen fiel es auf, daß der Verbrauch an $n/30$ -Natriumthiosulfatlösung schwankte. Wie es sich herausstellte, hing es ganz von der Reihenfolge ab, in der die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien hinzugefügt wurden.

Fall 1: Essigsäure, Jodkali, Elektrolyt.

Fall 2: Essigsäure, Elektrolyt, Jodkali.

Probe:	2 ccm Elektrolyt	Fall 1	Fall 2
	ccm verbraucht	2,0	2,2
	$n/30 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung		

Wahrscheinlich beruht dieser Unterschied auf der Oxydation des Kupferchlorürs. Es wurde daher stets nach Fall 1 gearbeitet. Da nur geringe Mengen an Kupferchlorid in einer frisch bereiteten Cuprochloridlösung enthalten sind, so wurde zwecks größerer Genauigkeit stets eine $n/30$ -Natriumthiosulfatlösung zur Titration benutzt.

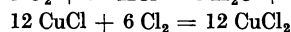
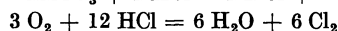
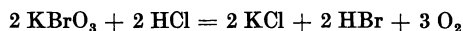
4. Bestimmung des Kupferchlorürs.

Um den Gehalt des einwertigen Kupfers neben dem zweiwertigen zu bestimmen, wurde anfangs folgender Weg eingeschlagen:

Man ermittelte zunächst jodometrisch die Menge des Cuprikupfers. In einer anderen Probe wurde die Kupferchlorürlösung mit Salpetersäure oxydiert, derselben Schwefelsäure zugefügt, um die Chloride zu zerstören, und die Flüssigkeit so weit eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entwichen. Nach dem Auffüllen mit Wasser wurde in dieser Lösung dann das Kupfer entweder jodometrisch oder elektrolytisch bestimmt. Man erhielt dann die Menge an Cuprokupfer aus der Gleichung:

$$\text{Cuprokupfer} = \text{Gesamtkupfer} - \text{Cuprikupfer}.$$

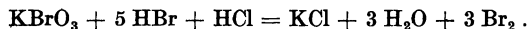
Da aber diese Bestimmung immerhin eine geraume Zeit erforderte, so wurde eine maßanalytische Schnellmethode ausgearbeitet. Der Gedanke war der, durch Oxydation das Kupferchlorür in Kupferchlorid überzuführen und aus dem Verbrauch der oxydierenden Lösung die Menge des Cuprokupfers zu berechnen. Für diesen Zweck eignete sich Kaliumbromat (KBrO_3) sehr gut. Die Oxydation, die in salzsaurer Lösung ausgeführt werden muß, verläuft nach den Gleichungen:



oder



Als Indikator wurde wie bei der Titration der arsenigen und antimonigen Säure nach St. György Methylorange benutzt. Ein Überschuß an Kaliumbromat wirkt auf die während der Oxydation entstandenen Bromwasserstoffsäure ein nach der Gleichung:



Das Brom entfärbt die Methylorangelösung, da sich das farblose Bromderivat des Farbstoffes bildet. Dieser Farbenumschlag war sehr deutlich. Die rote Lösung wurde gelb und nahm dann die blaugrüne Farbe des Kupferchlorids an.

Es fiel auf, daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei manchen Titrationen sehr träge war. Wie der folgende Versuch zeigt, ist sie ganz von der Konzentration der angewandten Salzsäure abhängig.

Versuch: 2 ccm einer Kupferchlorürlösung, die etwa 2,5% Cu als CuCl und 0,54% HCl enthielt und dreifach normal an Natriumchlorid war, wurden mit einer $n/_{20}$ -KBrO₃-Lösung titriert.

Zusatz von 10 ccm einer Salzsäure vom Prozentgehalt	Verbrauch an ccm einer $n/_{10}$ -KBrO ₃ -Lösung	Farbenumschlag	Verlauf der Reaktion
0	34	rosa in gelb	es schied sich gelbes CuOH inf. Hydrolyse aus
1	50	blieb rosa	keine Reaktion
3	24	rosa in blaugrün	Reaktion sehr träge
	zwei Versuchsreihen:		
5	17,65 17,4	rosa in grünblau	Reaktion langsam Reaktion normal verlaufend
10	17,6 17,4	rosa in grünblau	
15	17,6 17,4	rosa in grünblau	
20	17,6 17,4	rosa in grünblau	

Es wurden daher stets zu 2 bis 3 ccm Kupferchlorürlösung 10 ccm 15 bis 20 proz. Salzsäure hinzugefügt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde auch durch Titration in der Wärme erhöht.

Der quantitative Verlauf der Reaktion wurde durch 2 Analysen geprüft:

1. 5 ccm einer Kupferchlorürlösung wurden unter Zusatz von 10 ccm 20 proz. Salzsäure mit einer $n/_{10}$ -KBrO₃-Lösung titriert.

Der Gehalt an zweiwertigem Kupfer wurde jodometrisch, die Menge an Gesamtkupfer durch Elektrolyse bestimmt. Die folgenden Werte beziehen sich auf 2 ccm der angewandten Lösung.

Zwei Doppelbestimmungen lieferten durch Elektrolyse für das Gesamtkupfer die Werte:

Probe	Cuprokupfer g	Cuprikupfer g	Gesamtkupfer g
I	0,04186	0,00115	0,04301
II	0,04160	0,00118	0,04278

0,04288 g Cu

0,04292 g Cu

Mittel: 0,04290 g Cu

Die folgende Tabelle bringt einen Vergleich der für das Gesamtkupfer erhaltenen Werte:

Werte durch	Probe		Mittelwert I und II
	I	II	
Titration	0,04301 g Cu	0,04278 g Cu	0,042895 g Cu
Elektrolyse	0,04290 g Cu	0,04290 g Cu	0,042290 g Cu
Differenz	+0,00011 g Cu	—0,00012 g Cu	—0,000005 g Cu
Fehler von	+0,256%	—0,277%	—0,021%

2. Zur Untersuchung lag eine Lösung vor, die durch Auflösen von 3,301 g CuCl in 1 l einer 1proz. Salzsäure hergestellt worden war. Davon wurden 10 ccm mit einer $n_{/20}$ -KBrO₃-Lösung auf Cuprokupfer titriert und in anderen 10 ccm das Cuprikupfer jodometrisch bestimmt. Das Gesamtkupfer wurde durch Elektrolyse der oxydierten Kupferchlorürlösung in schwefel-salpetersaurer Lösung erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Werte für 10 ccm der obigen Lösung:

Cuprokupfer	0,19659 g
Cuprikupfer	0,01468 g
Durch Titration Gesamtkupfer	0,21127 g
durch Elektrolyse Gesamtkupfer	0,2110 g
Fehler	+0,13% .

Die beiden Analysen zeigen nur geringe Abweichungen in den Werten für das Gesamtkupfer. Die Differenzen liegen aber völlig im Bereiche der Ablesungsfehler. Man kann also die Bromatmethode zur Bestimmung des Cuprokupfers und die Jodidmethode zur Bestimmung des Cuprikupfers im Elektrolyten benutzen.

Da die Oxydation des Kupferchlorürs langsam vor sich geht, läßt man die Kaliumbromatlösung nicht zu rasch zufließen. Diese Methode zur Bestimmung des Cuprochlorids ist natürlich nur dann anwendbar, wenn der Elektrolyt außer Kupferchlorür nicht noch andere oxydierbare Verbindungen enthält wie FeCl₂, SnCl₂, SbCl₃ und As₂O₃.

Das Titereinstellen der $n_{/10}$ -Kaliumbromatlösung.

Diese Lösung bietet anderen gegenüber gewisse Vorteile:

1. Durch Auflösen von 2,7836 g reinem Kaliumbromat in 1 l Wasser erhält man direkt eine $n_{/10}$ -KBrO₃-Lösung.

2. die Bromatlösung ist an der Luft beständig.

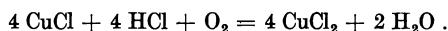
Um die Normalität der Lösung zu prüfen, benutzt man die Reaktion



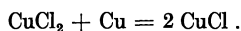
Man gibt demnach zu einer schwach salzsauren Lösung von Jodkalium etwas Stärkelösung, läßt z. B. 10 ccm Bromatlösung zufließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung.

c) Die Oxydation des Elektrolyten und deren Einfluß auf die Elektrolyse.

Wie erwähnt, erfolgte beim Stehen an der Luft ziemlich schnell eine Oxydation der Kupferchlorürlösung nach der Gleichung

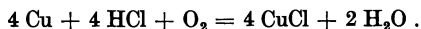


Der Salzsäureverbrauch war zuweilen so stark, daß sich basische Kupferchloride abschieden. In Gegenwart von Kupfer wurde das entstandene Cuprichlorid wieder vollständig zu Cuprochlorid reduziert.



Dadurch stieg der Kupfergehalt der Lösung unter Umständen bis zur Sättigung mit Kupferchlorür an. Neu entstehendes Kupferchlorür kristallisierte dann aus und bildete auf den Elektroden dünne Deckschichten, die zu starken Spannungssteige-

rungen Anlaß gaben. Für die Elektrolyse konnte man diese Vorgänge zu der folgenden Gleichung zusammenfassen



Die Zunahme des Kupfergehaltes und der Verbrauch an Salzsäure stehen demnach in einem festen Verhältnis und zwar

$$\text{Cu/HCl} = 1,743.$$

Diese theoretischen Überlegungen wurden durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt. Folgender Versuch zeigt die Veränderung des Elektrolyten:

100 ccm einer Kupferchlorürlösung blieben 46 Std. der Einwirkung des Luftsaauerstoffes ausgesetzt. Die gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt:

Std.	g HCl	g Cu'	g Cu''	g GesamtCu	g HCl Verbrauch	g Cu' Abnahme	g Cu'' Zunahme	Cu/HCl
0	1,131	2,5517	0,0071	2,5578	0,813	1,4378	1,4396	1,77
46	0,318	1,1139	1,4407	2,5546		1,4387		gegen theoretisch 1,743

Über die Veränderungen, die während der Elektrolyse im Elektrolyten vor sich gehen, geben die unten beschriebenen Versuche Aufschluß.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyseur: offenes Akkumulatorenglas.

Kathode: dünnes Kupferblech.

Anode: Elektrolytkupfer.

Elektrolyt: 500 ccm von der Zusammensetzung 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Rührung: mechanische Rührung durch Glaspropeller.

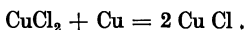
Heizung: 45°, das Elektrolysisgefäß stand in einem Wasserbade.

Schaltung und Versuchsanordnung sind in ihren Einzelheiten aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich.

Versuchsergebnisse.

Nach Std.	g HCl Verbrauch	Veränderung (g Cu) des		g Cu Zunahme	In 20 Std.		Cu/HCl
		Cu'-Gehaltes	Cu''-Gehaltes		g HCl Verbrauch	g Cu Zunahme	
19	0,276	+ 0,495	— 0,0081	+ 0,487	0,295	0,513	1,77
20	0,226	+ 0,466	— 0,0306	+ 0,436	0,226	0,436	1,93
20	0,209	+ 0,442	— 0,0306	+ 0,412	0,209	0,412	1,97
22	0,252	+ 0,474	— 0,0127	+ 0,462	0,229	0,420	1,83
Mittelwert							1,87

Das Verhältnis Cu/HCl ist im Mittel allerdings größer als nach der Theorie. Das ist auch ganz erklärlich, da der frisch bereitete Elektrolyt stets geringe Mengen Kupferchlorid enthält, die ohne Salzsäureverbrauch reduziert werden



Die Zunahme des Kupfergehaltes im Elektrolyten mußte also größer sein, als nach dem Salzsäureverbrauch zu erwarten war.

Wie bereits erwähnt, reduziert das Kupfer der Elektroden sofort das durch Oxydation entstandene Kupferchlorid. Dadurch geht an den Elektroden Kupfer in Lösung, d. h. anodisch wird mehr Kupfer gelöst, kathodisch weniger abgeschieden, als der verbrauchten Elektrizitätsmenge theoretisch entspricht.

Die bei einigen Elektrolysen gewonnenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und geben ein klares Bild über die Vorgänge:

Durch Amp. Std.	g Cu an der Anode gelöst	g Cu an der Kathode abgeschieden	g Cu theoretisch	Kathodische Stromausbeute in %	Anodische Stromausbeute in %
8,8	23,75	16,95	20,87	81,2	113,8
8,63	22,1	18,9	20,47	85,5	107,96
16,25	40,42	35,99	38,5	93,5	104,98

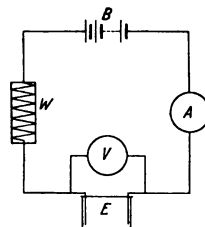


Abb. 1. Schaltskizze.
B = Batterie;
W = Widerstand;
E = Elektrolysegefäß.
V = Voltmeter;
A = Amperemeter.

Nach früheren Versuchen von Engelhardt und Hosenfeld¹⁾ sinkt die kathodische Stromausbeute von 99,3 bzw. 98,7% in den ersten 8 Stunden im Laufe von 40 Stunden auf 96 bzw. 95,8%. Kilp²⁾ hat bei Elektrolysen kürzerer Dauer Werte von 98,2 bis 98,4 erhalten. Wahrscheinlich ist die Stromausbeute von der Versuchsanordnung abhängig, im besonderen

1. vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Elektrolyten,
2. von der Elektrolysendauer.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Oxydation des Elektrolyten durch den Luftsauerstoff den einwandfreien Verlauf der Elektrolyse stört; denn sie verursacht:

1. Salzsäureverbrauch,
2. Zunahme an Kupferchlorür,
3. erhöhte Auflösung von Kupfer an der Anode,
4. teilweise Wiederauflösung des Kathodenkupfers und hierdurch verminderte Stromausbeute.

Um die Elektrolyse ohne Störungen auszuführen, ist es also unbedingt erforderlich, die Oxydation der Kupferchlorürlösung zu verhindern. Auf zwei Arten wurde ein luftdichter Abschluß des Bades erzielt:

1. Das Elektrolysegefäß wurde mit einer Hartgummiplatte bedeckt und durch Kabelwachs auf das Glas aufgeklebt. Dieser Abschluß setzte aber voraus, daß die Elektrolyse längere Zeit ohne Unterbrechung ging. Bei häufigem Wechsel der Elektroden wäre es dann sehr umständlich gewesen, jedesmal den Deckel wieder zu befestigen.

2. Für Versuche von kurzer Dauer war es vorteilhaft, den Elektrolyten mit einer Flüssigkeit zu überschichten, die

- a) den Übertritt des Luftsauerstoffes in den Elektrolyten verhinderte,

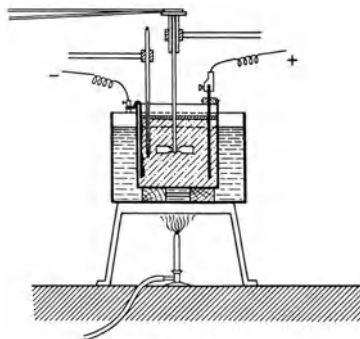


Abb. 2.

¹⁾ Wissenschaftl. Veröffentlich. a. d. Siemenskonzern Bd. 2, S. 451 ff.

²⁾ W. Kilp: Über den Einfluß des Antimons bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers in Natriumcuprochloridlösung.

b) sich nicht in ihm löste und

c) leichter als die Kupferchlorürlösung war.

(Spez. Gewicht der Lösung von CuCl in NaCl beträgt $s = 1,14$.)

Als Deckflüssigkeit bewährte sich reines Paraffinöl. $s = 0,865$.

Die zweite Methode zeichnet sich durch ihre große Einfachheit aus. Man muß aber stets beachten, das Öl erst dann auf den Elektrolyten zu gießen, wenn die Elektroden eingehängt worden sind. Andernfalls werden sie mit einer feinen Ölhaut überzogen, die namentlich auf der Kathode unliebsame Folgeerscheinungen haben kann. Hat man z. B. die Elektrolyse unterbrochen, die Kathoden herausgenommen und wieder eingehängt, so kann man stets beobachten, daß sich auf dem zuerst abgeschiedenen Kupfer eine zweite Schicht niedergeschlagen hat.

II. Die Löslichkeit von Kupferchlorür in Lösungen von Alkali- und Erdalkalichloriden, sowie in Salzsäure.

Für die Zusammensetzung des Elektrolyten ist die Löslichkeit von Kupferchlorür ausschlaggebend. In Wasser ist sie äußerst gering, und zwar werden nach F. Noss¹⁾ in 100 ccm nur 1,5 g CuCl bei 25° gelöst. Eine Lösung mit so geringem Kupfergehalte ist als Elektrolyt unbrauchbar, wenn man gut zusammenhängende Metallniederschläge erzeugen will. Durch Zusatz von Chloriden oder Salzsäure ist es aber möglich, die Löslichkeit von Kupferchlorür beträchtlich zu erhöhen. Von all den Lösungen ist dann diejenige als Elektrolyt am besten geeignet, deren Kupfergehalt im Zustande der Sättigung möglichst hoch liegt. Einerseits kann dann die Kupferkonzentration in ziemlich weiten Grenzen geändert werden, andererseits hat man die Gewähr, daß durch unvorhergesehene Steigerung des Kupfergehaltes keine Ausscheidung von festem Kupferchlorür eintritt. Um die als Elektrolyt am besten brauchbare Lösung zu ermitteln, wurden Löslichkeitsbestimmungen von Cuprochlorid in verschiedenen Chloridlösungen ausgeführt.

Da das Kupferchlorür stets geringe Mengen Kupferchlorid enthielt, so mußte die Lösung durch Kupfer reduziert und gleichzeitig die Oxydation der Flüssigkeit vermieden werden. Es wurde daher in ein Becherglas zunächst etwas Kupferchlorür gegeben und dieses mit der betreffenden Salzlösung überschichtet. Zur Reduktion des Kupferchlorids wurden zwei Kupferbleche eingehängt, die der Glaswand entsprechend gebogen waren. Durch Rühren mit einem Glaspropeller und durch Erwärmen ging das auf dem Boden des Gefäßes liegende Kupferchlorür in Lösung. Eine Einwirkung des Luftsauerstoffes wurde durch Überschichten der Flüssigkeit mit Paraffinöl ausgeschaltet. Die anfangs dunkelbraune Lösung wurde bald farblos, ein Zeichen, daß das Kupfer nur als Cuprochlorid gelöst war. Gleichzeitig verhinderte die Paraffinölschicht ein Verdampfen des Wassers, so daß man keine Veränderung der Chloridkonzentration zu befürchten brauchte. Beim langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich aus der Lösung schöne Kristalle von Kupferchlorür aus. Die benutzten Salzlösungen hatten ungefähr die Zusammensetzung:

3-n-Alkali-, Erdalkalichloride oder Salzsäure,
0,25-n-Salzsäure.

¹⁾ F. Noss: Dissertation, Graz 1912.

Additional material from *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern*,

ISBN 978-3-662-22753-4, is available at <http://extras.springer.com>



Bei Entnahme der Probe hatten die gesättigten Lösungen immer Zimmertemperatur. In der folgenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse verzeichnet:

Löslichkeit von Kupferchlorür in verschiedenen Chloridlösungen.

Art des Chlorids	Konzentration von (in Molen/Liter)				Temperatur
	Chlorid	Salzsäure	Kupferchlorür	Kupfergehalt %	
NH ₄ Cl	3,02	0,247	1,136	7,22	20,5°
NaCl	2,95	0,247	0,617	3,92	20,5°
KCl	2,914	0,25	1,235	7,85	23°
MgCl ₂	2,945	0,245	0,487	3,095	21°
CaCl ₂	2,921	0,27	0,565	3,59	22°
BaCl ₂	2,989	0,27	0,687	4,367	22,5°
HCl	—	3,465	0,644	4,096	23°
HCl	—	5,9	1,737	11,04	23°

Die Löslichkeit von Kupferchlorür schwankt also zwischen den Grenzen 3 bis 4,4% Cu. Eine Ausnahme machen allein die Lösungen von Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid, in denen der Kupfergehalt doppelt so groß ist und etwa bei 7,5% Cu liegt. Diese beiden Flüssigkeiten werden daher am besten als Elektrolyt zu verwenden sein.

Wird die Elektrolyse bei erhöhter Badtemperatur ausgeführt, so empfiehlt es sich, trotz gesteigerter Löslichkeit des Kupferchlorürs niemals im Kupfergehalte über die oben angeführten Werte hinauszugehen. Es kristallisiert dann schon bei schwacher Abkühlung der Lösung Cuprochlorid aus, wodurch leicht Schwierigkeiten während der Elektrolyse auftreten können. Außer durch Erwärmen nimmt auch bei Steigerung des Chlorid- bzw. Salzsäuregehaltes die Löslichkeit von Kupferchlorür zu. Die Kurve in Abb. 3 zeigt deutlich den starken Anstieg des Cuprochloridgehaltes mit der Zunahme an Salzsäure¹⁾. Die folgende Tabelle weist auf die gleichen Verhältnisse in Kaliumchloridlösungen hin²⁾.

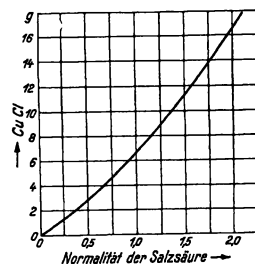


Abb. 3. Löslichkeit von Kupferchlorür in Salzsäure bei 15° C.

Löslichkeit von CuCl in KCl-Lösung (Molen/Liter).

Temperatur	GesamtKCl	GesamtCu
18,3	0,05	0,002411
16,0	0,1	0,004702
16,0	0,2	0,009458
19,2	1,0	0,0970
16,4	2,0	0,3840

Wenn man den Chloridgehalt der Lösungen noch bedeutend steigert (siehe untenstehende Tabelle), so ist es möglich, die Kupferkonzentration beträchtlich zu erhöhen. Berücksichtigt man, daß die Löslichkeit für Kupferchlorür wahrscheinlich proportional der hinzugefügten Salzmenge zunimmt, so kann ohne Schwierigkeiten ein Kupfergehalt von 7% im Elektrolyten innegehalten werden. Eine Kristallisation von Kupfer-

¹⁾ Abeggs Handb. d. anorgan. Chemie Bd. II, 1.

²⁾ Abeggs Handb. d. anorgan. Chemie Bd. II, 1, S. 507.

chlorür ist nicht zu befürchten. Natürlich wird man denjenigen Salzlösungen den Vorzug geben, in welchen sich Cuprochlorid am stärksten löst.

Löslichkeit von Alkali- und Erdalkalichloriden in Wasser.

Salz	Angewandte Lösung g/100 ccm H ₂ O	Gesättigte Lösung g/100 ccm H ₂ O	Temperatur
NH ₄ Cl	16,05	27,1	20°
NaCl	17,54	35,63	20,85°
KCl	22,37	34,7	20°
MgCl ₂	14,29	54,5	20°
CaCl ₂	16,65	74	20°
BaCl ₂	31,26	35,7	20°
HCl	12,76 21,52	42,28	18,25°

III. Die Form der KupfERNiederschläge.

Nicht selten wird die Anwendung einer Elektrolyse im Großbetriebe durch die Form des abgeschiedenen Metalles völlig unmöglich gemacht. Die Niederschläge bestehen dann entweder aus großen Knospen und Warzen oder aus einzelnen dendritisch weiterwachsenden Kristallen, die nur lose auf der Unterlage sitzen. Als Beispiele mögen die Abscheidung von Blei aus Bleinitratlösung und die von Zinn aus Zinnchlorür-lösung erwähnt sein. Bei der Raffination von Silber nach dem Verfahren von Möbius wird das Metall aus Nitratlösung in großen, dendritischen Kristallen niedergeschlagen, die durch hin und her gehende Abstreicher vom Kathodenblech abgestoßen werden und in darunterliegende Sammelkästen fallen. Die Elektrolyse unter Anwendung dieser komplizierten Apparatur ist nur wegen des hohen Silberpreises noch wirtschaftlich. Im allgemeinen ist man aber stets bemüht, an der Kathode einen möglichst dichten und glatten Niederschlag zu erzeugen, der sich leicht als Blech — zwecks späterer Verwendung als Mutterblech — von der Unterlage abziehen läßt.

Die Form der Kathodenniederschläge ist nicht immer für ein Metall die gleiche, sondern ist von verschiedenen Bedingungen abhängig. Von größtem Einfluß ist das Verhältnis der Stromdichte zur Elektrolytkonzentration des Metalles. Je höher die Konzentration ist, desto besser ist die Form des abgeschiedenen Metalles. Da die Metallionen nicht so schnell an die Kathode gelangen, als sie entladen werden, so sinkt bald, besonders bei hoher Stromdichte, der Metallgehalt des Elektrolyten in der Nähe der Kathode. Dieser Verarmung muß man unbedingt entgegenwirken, um die Abscheidung schlechter Metallniederschläge zu verhindern. Durch Diffusion und Konvektion wird die Geschwindigkeit, mit der die Metallionen nach der Kathode wandern, nur wenig erhöht. Allein dadurch, daß man den Elektrolyt auf irgendeine Art bewegt, ist es möglich, die Konzentration des Metalles auch an der Kathode konstant zu halten. Man erreicht es durch Propellerrührung, durch langsames Aufperlen von Luftblasen oder dadurch, daß man die Lauge durch die in Kaskaden angeordneten Bäder strömen läßt. Wird das Verhältnis von Stromdichte zu Metallkonzentration im Elektrolyten immer größer, so kann auch die stärkste Rührung nicht die Abscheidung schlechter Niederschläge verhindern. Schied sich das Metall unter normalen Verhältnissen, z. B. bei einer Stromdichte von $D_k = 100 - 200$ Amp./m² glatt und dicht ab, so werden die Niederschläge mit zunehmender Strom-

dichte knospig, ästelig und schließlich unter extremen Verhältnissen pulverig. Man arbeitet daher in der Technik mit möglichst hohen Konzentrationen, da dann auch die Stromdichte größer gewählt werden kann. Diese Tatsache ist äußerst wichtig, da zuweilen nur bei höherer Stromdichte noch eine elektrolytische Gewinnung verschiedener Metalle (z. B. Zink) im Großbetriebe wirtschaftlich durchzuführen ist.

Infolge stärkerer Diffusion bewirkt Temperaturzunahme eine Erhöhung der Metallionenkonzentration an der Kathode. Gleichzeitig sinkt die Polarisation, wodurch die Niederschläge knospiger werden.

Wohl kaum hätte die Kupferelektrolyse in schwefelsaurer Kupfersulfatlösung eine solche große Ausdehnung gehabt, wenn nicht an der Kathode ohne größere Schwierigkeiten ein glatter und dichter KupfERNiederschlag erzeugt werden könnte. Man arbeitet gewöhnlich bei einer Stromdichte von $D_k = 100$ bis 250 Amp./m^2 in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung:

130 bis 180 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und 90 bis 140 g H_2SO_4 in 1 Liter.

Je höher der Schwefelsäuregehalt ist, desto glatter ist auch das Kathodenkupfer¹⁾.

Eine Kathode, wie sie bei der Raffination eines Rohkupfers mit 97% Cu gewonnen wurde, zeigt Bild 1, Tafel 1. Das abgeschiedene Kupfer ist dicht und glatt und zeigt nur an einigen Stellen kleine Höcker. Die Elektrolyse wurde bei der Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$ und Zimmertemperatur unter Benutzung einer schwachen Luftrührung ausgeführt.

Wenn auch Kupfer aus Sulfatlösung in schönen Platten elektrolytisch gewonnen wird, so ist damit noch längst nicht erwiesen, daß es aus anderen Salzlösungen in derselben Form abgeschieden wird. Vergleicht man beispielsweise den kupferchlorürhaltigen Elektrolyten mit einer Kupfersulfatlösung, so wird man einen großen Unterschied feststellen können. Während dort das Kupfer in Form des Komplexsalzes Na_2CuCl_4 gelöst ist, liegt es in schwefelsaurer Lösung als einfaches Salz, nämlich als Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ vor. Die Kupferionenkonzentration ist im ersten Falle äußerst gering, da das Anion CuCl_3 nur wenig in Cu und Cl dissoziiert sein wird. Kupfersulfat hingegen zerfällt in wässriger Lösung fast vollständig in das Kupferkation und Sulfatanion. Wohl sinkt durch den hohen Schwefelsäuregehalt der Dissoziationsgrad, er erreicht aber doch niemals den geringen Wert des Anions CuCl_3 . Es ist daher auch ausgeschlossen, daß das Kupfer aus den beiden, ihrer Zusammensetzung nach völlig verschiedenen Elektrolyten unter gleichen Versuchsbedingungen in derselben Form an der Kathode abgeschieden werden kann.

Um über die Form des Kathodenkupfers nähere Angaben machen zu können, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

a) Der Einfluß der Stromdichte, der Temperatur und des Elektrolyten.

Die Schaltung sowie Versuchsanordnung sind aus den Abb. 1 und 2 zu ersehen. Sämtliche Elektrolysen wurden bei Zimmertemperatur und bei 45° bis 50° unter Verwendung verschiedener Stromdichten ausgeführt. Als Elektrolyt wurden die kupferchlorürhaltigen Lösungen der Alkali- und Erdalkalichloride, sowie der Salzsäure benutzt. Das Kathodenkupfer wurde nach dem Herausnehmen aus dem Bade mit verdünnter Salzsäure abgespült, um das anhaftende Kupferchlorür abzulösen. Nach

¹⁾ F. Förster: Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 386.

dem Abspritzen mit Wasser wurde die Kathode in Alkohol eingetaucht und dann bei etwa 100° getrocknet. Für alle Versuche galten folgende

Versuchsbedingungen:

Elektrolysiergefäß: kleines Akkumulatoren-*glas* für 500 ccm Lösung.

1 Anode: 4 mm starke Kupferplatte; } wirksame Flächen waren bei beiden
1 Kathode: 0,5 mm starkes Kupferblech } Elektroden gleichgroß.

Elektrolyt: stets von der Zusammensetzung 3-n-Chloride oder Salzsäure, 0,25-n-Salzsäure, 0,33 n-Kupferchlorür.

Stromdichte: Es wurden folgende Stromdichten benutzt: $D_k = 50 \text{ Amp./m}^2$, $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$, $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$, $D_k = 400 \text{ Amp./m}^2$.

Badtemperatur: Zimmertemperatur (etwa 20°) und 45° bis 50°.

Elektrodenabstand: 5,5 cm.

Rührung: Mechanische Rührung durch Glaspropeller. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde konstant und möglichst niedrig gehalten. Sie betrug etwa 200 Umdrehungen in der Minute und wurde stets mit einem Tachometer sorgfältigst überwacht.

Elektrolysendauer: ungefähr 72 Stunden.

Bei kürzerer oder längerer Dauer ist die Stundenzahl besonders angegeben. Zu kurze Dauer hätte leicht zu Fehlschlüssen in der Beurteilung des Kathodenkupfers führen können. Während nämlich häufig noch am ersten Tage die Kupferniederschläge ziemlich glatt waren, wurden sie später knospig und ästelig.

Die Einteilung der Versuche erfolgte nach den bei den Elektrolysen verwandten Lösungen.

1. Die Elektrolyse in alkalischchloridhaltiger Lösung.

Die Kupferabscheidung aus kochsalzhaltigem Elektrolyten.

Versuch 1.

Stromdichte: $D_k = 50 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50°.

Spannung: 0,08 Volt.

Kathode: Das an dem Blech festhaftende Kupfer war gleichmäßig in feinen Knospen abgeschieden worden. Die Stelle, an der gerührt wurde, war deutlich daran zu erkennen, daß die Knospenbildung stark zurücktrat. Die Warzen setzten sich aus kleinen, schuppigen Kristallen zusammen. Nach dem Trocknen wurde das Kupfer dunkelbraun (Bild 2, Tafel 1).

Versuch 2.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50°.

Spannung: 0,16 Volt.

Kathode: Das Kupfer haftete fest an dem Blech. Die Knospenbildung trat stärker als bei Versuch 1 hervor. Infolge höherer Stromlinienkonzentration an den Kathodenrändern hatten sich dort wulstartige Verdickungen gebildet, die auch fast bei allen folgenden Elektrolysen mehr oder weniger stark auftraten. Auffallend war die Bildung großer schuppiger Kristalle, die teils durch-, teils aneinander gewachsen waren (Bild 3, Tafel 1).

Versuch 3.

Stromdichte: $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50° .

Spannung: 0,34 Volt.

Elektrolysendauer: nur 42,5 Std. wegen Kurzschlußgefahr.

Kathode: Der Kupferniederschlag war stark knospig. An den Rändern, namentlich dem unteren, traten große Auswüchse auf, die leicht vom Blech abbröckelten. Die Knospen und seitlichen Auswüchse setzten sich aus kleinen schuppigen Kristallen zusammen (Bild 4, Tafel 1).

Versuch 4.

Stromdichte: $D_k = 400 \text{ Amp./m}^2$.

Spannung: 0,63 Volt.

Temperatur: 45° bis 50° .

Elektrolysendauer: Wegen Kurzschluß mußte die Elektrolyse nach 7 Std. ausgeschaltet werden.

Kathode: Die Bildung von Knospen trat noch viel stärker hervor. An den Rändern hatten sich ästelige Auswüchse gebildet, die zur Anode hinüberwuchsen und Kurzschluß verursachten. Beim Herausnehmen der Kathode aus dem Bade brachen sie von selbst ab. An der Stelle der Rührung trat die Knospenbildung etwas zurück.

Bei den Versuchen 1 bis 4 hatte die Kathode im Elektrolyten eine kupferrote Farbe, nach dem Trocknen dagegen wurde das Kupfer dunkelbraun. Dieselben Versuche wurden nun bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Versuch 5.

Stromdichte: $D_k = 50 \text{ Amp./m}^2$.

Spannung: 0,13 Volt.

Temperatur: 21° .

Kathode: Das schöne orangerote Kupfer haftete fest an dem Blech und hatte sich in kleinen Knospen abgeschieden, die über das Kathodenblech gleichmäßig verteilt waren. Es bestand im Gegensatz zu den Versuchen 1 bis 4 aus kleinen Kristallen, deren Flächen das Licht reflektierten.

Versuch 6.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Spannung: 0,24 Volt.

Temperatur: 20° .

Kathode: Das Kupfer von schön hellroter Farbe haftete sehr fest an dem Blech. Es zeigte keine Unterschiede zu dem nach Versuch 5 abgeschiedenen Kupfer. Die Bildung einzelner großer Kristalle trat stark hervor (Bild 5, Tafel 1).

Versuch 7.

Stromdichte: $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$.

Spannung: 0,61 Volt.

Temperatur: 20° .

Elektrolysendauer: Nur 45 Std. wegen Kurzschlußgefahr.

Kathode: Das Kupfer haftete fest an dem Blech. Am Rande traten wieder größere Auswüchse auf, deren Enden sehr leicht abbröckelten. Die Knospen, die ebenfalls sehr groß waren und sich aus scharfkantigen Kristallen zusammensetzten,

waren über das Blech gleichmäßig verteilt. Die grobe Kristallstruktur trat an der Stelle der Rührung sehr zurück (Bild 6, Tafel 1).

Die Elektrolyse bei 20° lieferte ein orangerotes Kupfer, das beim Trocknen nicht braun wurde. Die einzelnen Flächen der Kristalle reflektierten das Licht sehr gut, so daß die Elektroden hell glänzten. Mit wachsender Stromdichte nahm die Größe der Kristalle zu.

Der nächste Versuch wurde bei 90° durchgeführt.

Versuch 8.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Spannung: 0,07 Volt.

Temperatur: 90°.

Elektrolysendauer: 50 Std.

Kathode: Das Kupfer war knospig, an den Rändern teilweise ästelig. Die Knospen bestanden aus feinen, kleinen Metallkörnern. Nach dem Trocknen war das Kupfer dunkelrotbraun (Bild 7, Tafel 1).

Das abgeschiedene Kupfer war bei allen Versuchen knospig. Die Stromdichte $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$ ist nicht anwendbar, da die stark ästeligen Niederschläge während der Elektrolyse Kurzschluß verursachten. Beim Vergleich der Kupferniederschläge, die man elektrolytisch bei 20° und 45° bis 50° erhalten hatte, ergaben sich gewisse Unterschiede.

	Kupfer bei	
	20	45
Farbe nach dem Trocknen	hellrot	dunkelrotbraun
Form des Niederschlages	grobkristallin glänzend	feinkristallin matt
Kupfer haftet	sehr fest	fest, große Knospen aus schuppigen, blättrigen Kristallen, Auswüchse bröckeln leicht ab

Die folgenden Elektrolysen wurden bei der Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$ ausgeführt, da die Kupferniederschläge bei dieser Stromdichte am besten einen Vergleich gestatteten.

Die Kupferabscheidung aus kaliumchloridhaltigem Elektrolyten.

Elektrolyt: 3-n-KCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Farbe des Kupfers nach dem Trocknen	Kathodenkupfer
9	20°	0,13	hellorangerot	festhaftende, großflächige Kristalle, besonders am unteren Rande
10	50°	0,1	braun	festhaftend, knospig, an den Rändern größere Auswüchse, Auftreten schuppiger Kristalle.

Die Kupferabscheidung aus ammoniumchloridhaltigem Elektrolyten.

Elektrolyt: 3-n-NH₄Cl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Farbe des Kupfers nach dem Trocknen	Kathodenkupfer
11	20°	0,16	orangerot	festhaftend, Knospen aus kleinen Kristallen, die das Licht stark reflektieren (Bild 8, Tafel 1)
12	45°	0,1	braun	festhaftend, Knospen aus schuppigen Kristallen. Kupfer sonst wie bei Versuch 2 und 10 (Bild 9, Tafel 1)

2. Elektrolyse in Kupferchlorür-Erdalkalichloridlösung.

Die Kupferabscheidung aus calciumchloridhaltigem Elektrolyten.

Der Elektrolyt hatte die Zusammensetzung:

3-n-CaCl₂, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Als Vertreter der Erdalkalichloride wurden eingehende Versuche mit diesem Elektrolyten angestellt.

Versuch 13.

Stromdichte: $D_k = 50 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 50°.

Spannung: 0,1 Volt.

Kathode: Das an dem Blech festhaftende Kupfer hatte sich gleichmäßig in kleinen Knospen abgeschieden, die aus feinen schuppigen Kristallen bestanden. Die Stelle, an der gerührt wurde, zeigte nur geringe Warzenbildung (Bild 10, Tafel 1).

Versuch 14.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50°.

Spannung 0,16 bis 0,18 Volt.

Kathode: Das abgeschiedene Kupfer war stark knospig. An den Rändern traten große Kristallschuppen auf, die teilweise an- und durcheinander gewachsen waren. Bild 11, Tafel 1 zeigt deutlich den Einfluß der Rührung auf die Abscheidung des Kupfers.

Versuch 15.

Stromdichte: $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50°.

Spannung: 0,45 bis 0,6 Volt.

Elektrolysendauer: Nur 49 Std. wegen Kurzschlußgefahr.

Kathode: Das Kupfer war stark knospig, haftete aber fest an dem Blech. An den Rändern bildeten sich große, teilweise ästelige Auswüchse. Nach dem Trocknen zeigte das Kupfer wieder die braune Farbe. Auf Bild 12 und 13, Tafel 1 kann man deutlich die schuppigen Kristalle erkennen, aus denen die Warzen aufgebaut werden. Zahlreiche große Kristalle heben sich durch ihre Lichtreflexion von dem übrigen matten Kupfer ab.

Versuch 16.

Stromdichte: $D_k = 400 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 45° bis 50°.

Spannung: 0,7 Volt.

Elektrolysendauer: 8 Std. wegen Kurzschlusses.

Kathoden: Der Niederschlag war stark knospig. Die großen Auswüchse waren ästelig und hafteten nur lose am Blech. Beim Herausnehmen der Kathode bröckelten sie ab. Das Kupfer war braun gefärbt.

Versuch 17.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.Temperatur: 22° .

Spannung: 0,26 Volt.

Kathode: Das knospige, hellorangerote Kupfer saß fest auf dem Blech. Auffallenderweise erfolgte die Abscheidung in großen schuppigen Kristallen.

Die Versuche 13 bis 17 zeigten, daß die schuppigen bis blätterigen Kristalle sich sowohl bei 45° als auch bei Zimmertemperatur abgeschieden hatten. Sonst waren keine Unterschiede zu dem bei den vorangehenden Elektrolysen niedergeschlagenen Kupfer zu beobachten.

Die Kupferabscheidung aus bariumchloridhaltigem Elektrolyten.

Elektrolyt: 3-n-BaCl₂, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Die Elektrolysen wurden mit der Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$ bei 20° und bei 50° ausgeführt.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Farbe des Kupfers nach dem Trocknen	Kathodenkupfer
18	20°	0,22	orangerot	großflächige Kristalle mit starker Lichtreflexion. Sonst wie bei Versuch 6 und 9 (Bild 14, Tafel 1).
19	45°	0,17	braun	fast glattes Kupfer aus kleinen schuppigen Kristallen. Nur an den Rändern einige Warzen, die leicht abbröckelten (Bild 15, Tafel 1).

Die Kupferabscheidung aus magnesiumchloridhaltigem Elektrolyten.

Elektrolyt: 2,787-n-MgCl₂, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Farbe des Kupfers nach dem Trocknen	Kathodenkupfer
20	22°	0,47	orangerot	festhaftend, große Kristalle mit starker Lichtreflexion
21	$45-50^\circ$	0,13—0,16	braun	stark knospig, die Ränder mit größeren Warzen aus schuppigen Kristallen.

3. Elektrolyse in salzsaurer Kupferchlorürlösung.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Farbe des Kupfers nach dem Trocknen	Kathodenkupfer
22	23°	0,1	orangerot	festhaftend, gleichmäßige Abscheidung in Kristallen, deren Flächen das Licht stark reflektieren. Keine Auswüchse (Bild 16, Tafel 1).
23	45°	0,07	braun	festhaftend, kleine Knospen aus schuppigen Kristallen (Bild 17 u. 18, Tafel 1).

Auffallend war bei beiden Versuchen die gleichmäßige Abscheidung des Kupfers, so daß keine großen Knospen und Auswüchse auftraten.

Versuchsergebnisse:

Der Zusatz verschiedener Chloride, sowie von Salzsäure zum Elektrolyten blieb im allgemeinen ohne Einfluß auf die Form des abgeschiedenen Kupfers. Es war meist knospig. Die Ränder der Bleche waren mehr oder weniger wulstartig verdickt und trugen größere Auswüchse, die häufig nur lose auf der Unterlage saßen. Das Kupfer haftete um so fester, je tiefer die Badtemperatur lag. Gutes, auf dem Kathodenblech festhaftendes Kupfer erhielt man stets bei der Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$ (bei $D_k = 150 \text{ Amp./m}^2$ wahrscheinlich auch noch!). Bei Zimmertemperatur (20°), bestand das Kupfer aus großen pyramidalen Kristallen, deren Flächen das Licht stark reflektierten, während sich bei 45° Knospen und Warzen bildeten, die aus schuppigen Kristallen zusammengesetzt waren. Auch zeigten beide Kupfersorten einen Unterschied in der Farbe. Während das in der Wärme abgeschiedene Kupfer nach dem Trocknen braun und unansehnlich wurde, blieb jenes orangerot. Bemerkenswert ist die ziemlich gleichmäßige knospige Abscheidung des Kupfers aus verdünnter Salzsäure, so daß auch an den Rändern die Auswüchse verschwanden.

Mit steigender Stromdichte nahm die Knospenbildung zu, bis schließlich bei der Stromdichte $D_k = 400 \text{ Amp./m}^2$ die Auswüchse so schnell wuchsen, daß bereits nach 8 Stunden die Elektrolyse wegen Kurzschlusses beendet werden mußte. Schon bei $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$ waren die Knospen von ansehnlicher Größe.

b) Einfluß der Kupferkonzentration des Elektrolyten auf die Form des Kathodenkupfers.

Die Versuche wurden in stark salzsaurer Lösung ausgeführt, um durch Steigerung des Säuregehaltes die Löslichkeit für Kupferchlorür zu erhöhen.

Als Elektrolyt diente sechsfach normale Salzsäure.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 22° .

Versuch Nr.	Spannung in Volt	CuCl-Gehalt Mol/Liter	Kathodenkupfer
24	0,1	0,8	Abscheidung erfolgte gleichmäßig in kleinen Knospen aus Kristallschuppen. Die Ränder etwas wulstig (Bild 19, Tafel 1).
25	0,1	1,3	Die Knospenbildung blieb gering. Kristalle sind schuppenartig (Bild 20, Tafel 1).
26	0,1	1,6	Nur wenig knospig, Niederschlag aus dicht nebeneinander abgeschiedenen schuppigen Kristallen (Bild 21, Tafel 2).

Mit zunehmender Kupferkonzentration wurden die Knospen kleiner, verschwanden aber niemals, so daß kein glatter Niederschlag erhalten werden konnte. Das Kupfer zeigte die schuppigen Kristalle trotz der Abscheidung bei Zimmertemperatur.

c) Einfluß eines Kolloidzusatzes auf das Kathodenkupfer.

Bekanntlich werden Metalle, die unter gewöhnlichen Bedingungen zur Abscheidung knospiger und rauher Niederschläge neigen, bei Zusatz von Kolloiden, die im elektrischen Felde nach der Kathode wandern, in glatten Überzügen an der Kathode abgeschieden. Es wurde daher versucht, das Kathodenkupfer durch Kolloidzusatz zum Elektrolyten zu verbessern. Als Kolloid wurde Gelatine benutzt. Die

Versuchsbedingungen

waren folgende:

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Der Elektrolyt wurde so hergestellt, daß Kochsalz, Salzsäure und Kupferchlorür in Wasser, das eine bestimmte Menge Gelatine enthielt, gelöst wurde. Trotzdem die Flüssigkeit erwärmt, das Ungelöste aus der Gelatine abfiltriert wurde, blieb der Elektrolyt trübe.

Versuch Nr.	Temperatur	Spannung in Volt	Gelatine-zusatz	Elektrolyt	Kathodenkupfer
27	22°	0,28	0,12%	nach etwa 24 Std. klar (Bild 22, Tafel 2).	In allen drei Fällen das gleiche Aussehen.
28	22°	0,28	0,24%	nach 48 Std. klar	Der Niederschlag bestand aus vielen kleinen Knollen, die dicht aneinander saßen. Das Kupfer hatte eine graublaue Anlauffarbe
29	50°	0,17	0,15%	nach 24 Std. klar	

Die blaugraue Anlauffarbe des Kupfers kann nur auf der gleichzeitigen Abscheidung der Gelatine beruhen, da unter denselben Bedingungen, aber ohne Gelatine-zusatz, orangerotes Kupfer erhalten wurde.

Versuch 30:

wurde mit salzsaurem Elektrolyten ausgeführt.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl, 0,15% Gelatine; er war anfangs trübe, nach 12 Stunden wieder klar.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Temperatur: 25°.

Spannung: 0,14 Volt.

Kathode: Das Kupfer hatte sich gleichmäßig in kleinen Knollen abgeschieden, ohne an den Blechrändern irgendwelche Auswüchse oder Wülste zu bilden. Die Oberfläche war etwas rau. In den ersten beiden Tagen hatte sich das Kupfer feinkristallin und mit glatter Fläche abgeschieden (Bild 23, Tafel 2).

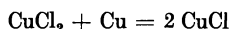
Der Gelatinezusatz verhinderte also die Bildung von Knospen und Auswüchsen und bewirkte die Abscheidung von dicht aneinander gedrängten kleinen glatten Knollen. Eine ebene Fläche konnte nicht erhalten werden. Wahrscheinlich ist der Gelatineverbrauch in salzsaurer Lösung größer als im kochsalzhaltigen Elektrolyten, da nach drei Tagen bereits das Kupfer Ansätze zur Knospenbildung zeigte:

d) Der Einfluß der Elektrolytbewegung.

Von größter Bedeutung dürften wohl die Elektrolysen sein, bei denen das Kupfer unter den gleichen Bedingungen wie im Großbetriebe abgeschieden wurde. Die Versuchsanordnung mußte wesentlich geändert werden, da eine Bewegung des Elektrolyten durch mechanische Rührung in der Technik völlig ausgeschlossen ist. Die Anwendung der Luftrührung war wegen der Oxydation des Elektrolyten unmöglich. Luft durch ein anderes Gas, z. B. Stickstoff oder Kohlensäure zu ersetzen, würde die Betriebskosten bedeutend vermehren. Es blieb daher nur übrig, die Lauge durch die Bäder fließen zu lassen. Bedenkt man, daß bei mechanischer Rührung

die Elektrolytbewegung sehr stark ist, so ist es verständlich, wenn sich das Kupfer bei strömendem Elektrolyten in ganz anderer Form als bei den obigen Versuchen abscheidet.

Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß aus einem Hochbehälter die Lösung in das Elektrolysiergefäß und von hier aus durch einen Niveauheber in einen tieferliegenden Glaszylinder floß. Durch Druckluft wurde die Lauge wieder in den Hochbehälter zurückgepumpt. Während dieses Kreislaufes wäre der Elektrolyt ziemlich stark oxydiert worden, so daß im Elektrolyseur die bereits geschilderten Vorgänge eingetreten wären. Durch Verwendung einer Kupferlegierung, z. B. von Messing als Anodenmaterial, wurde die Schwierigkeit behoben. An der Anode gingen nunmehr Kupfer und Zink gemeinsam in Lösung, während an der Kathode die beiden Metallen äquivalente Kupfermenge abgeschieden wurde. Im Elektrolyten sank daher der Kupfergehalt unter gleichzeitiger Zunahme der Zinkkonzentration. Für 1 Mol gelöstes Zink wurden 2 Mole Kupfer abgeschieden. Da der Kupfergehalt des Elektrolyten konstant bleiben sollte, so mußte die Lösung wieder an Kupfer angereichert werden. Bei Anwendung des schwefelsauren Elektrolyten wäre eine Regeneration nur durch Zugabe des verhältnismäßig teuren Kupfersulfates möglich gewesen. In Kupferchlorürlösung hingegen konnte auf höchst einfache Art das Metall selbst gelöst werden. Oxydierte man nämlich die Lauge durch Einblasen von Luft in Gegenwart von Kupfer oder Kupferlegierungen, so ging durch Reduktion des Kupferchlorids zu Kupferchlorür



Kupfer in Lösung. Durch entsprechende Luftzufuhr war es stets möglich, dem Elektrolyten die verbrauchte Kupfermenge wieder zuzuführen. Bereits früher hatte man auf ähnliche Weise, und zwar durch Oxydation der Lösung mittels Chlor Erze (Verfahren von Höpfner) oder Konzentrationssteine (Verfahren von Browne) ausgelaugt und aus den erhaltenen Kupferchlorürlösungen das Kupfer gewonnen.

Bei den folgenden Versuchen wurde der Elektrolyt im Hochbehälter oxydiert und gleichzeitig durch Messingstreifen oder -späne reduziert. Um eine völlig kupferchloridfreie Lösung zu erhalten, wurde zwischen Hochbehälter und Elektrolyseur noch ein Gefäß mit Messingstreifen eingefügt. Nach 1 Stunde mußten im Hochbehälter stets 5 bis 10 ccm konz. Salzsäure zugegeben werden, da die Oxydation des Elektrolyten bekanntlich unter Salzsäureverbrauch verläuft. Nach je 4 Stunden wurde der Gehalt an Salzsäure, Kupferchlorür und Kupferchlorid bestimmt, um an der Hand der Analysen den Versuch gut überwachen zu können.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind aus Abb. 4 ersichtlich. Die Schaltung ist dieselbe wie bei den früheren Versuchen (siehe Abb. 1).

Versuchsbedingungen:

I. Elektrolysiergefäß: offenes Akkumulatorenglas von etwa 2 l Inhalt.

1 Kathode: dünnes Kupferblech (0,5 mm stark).

2 Anoden: 4 mm starke Messingplatten.

Elektrolyt: 6 l von der Zusammensetzung 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,5-n-CuCl.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Rührung: Strömender Elektrolyt. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde verändert.

Temperatur: 45° bis 55° .

Spannung: 0,13 bis 0,17 Volt.

Elektrodenabstand: 5,5 cm.

II. Zylinder mit einer Druckluftpumpe im Innern.

III. Hochbehälter zur Oxydation und Reduktion der Lauge.

IV. Reduktionsgefäß.

Versuch 31.

Durchflußgeschwindigkeit: 1,08 l in der Std., d. h. der Elektrolyt erneuerte sich im Bade in 2 Stunden.

Elektrolysendauer: 40 Stunden.

Kathode: Es schieden sich große lange Kristalle ab, die nur lose auf dem Blech saßen. Sie bröckelten leicht ab. An den Rändern waren die Auswüchse bedeutend größer.

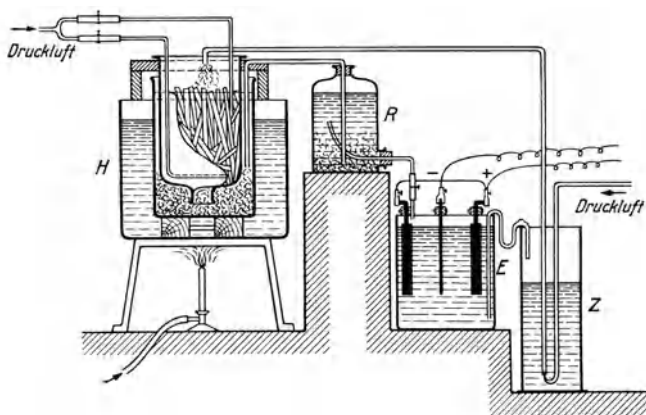


Abb. 4. Elektrolyse mit strömendem Elektrolyten.

H = Hochbehälter;

E = Elektrolysiergefäß;

R = Reduziergefäß;

Z = Zylinder mit Pumpe.

Versuch 32.

Durchflußgeschwindigkeit: 2,15 l in der Stde. Der Elektrolyt wurde also in 1 Stde. erneuert.

Kathode: Das Kupfer hatte sich anfangs feinkristallisiert, dann aber, wie bei Versuch 30, in großen Knospen abgeschieden. Die Auswüchse saßen bei Beginn der Elektrolyse nur lose auf dem Blech, verfestigten sich aber mit der Zeit immer mehr. Nur an den Rändern bröckelten sie leicht ab (Bild 24, Tafel 2).

Versuch 33.

Durchflußgeschwindigkeit: 2,16 l in $\frac{1}{2}$ Stde. Der Elektrolyt erneuerte sich in $\frac{1}{2}$ Stde.

Elektrolyseurdauer: 48 Stunden.

Kathode: Das Kupfer hatte sich wie bei Versuch 32 abgeschieden. Nur waren die einzelnen Auswüchse kleiner und dichter aneinander (Bild 25, Tafel 2).

Um das Kathodenkupfer zu verbessern, wurde dem Elektrolyten Gelatine zugefügt.

Versuch 34.

Elektrolyt: Die Zusammensetzung wie oben, enthält aber 0,05% Gelatine.

Durchflußgeschwindigkeit: 2,16 l in 1 Stde. Der Elektrolyt erneuerte sich in 1 Stde.

Elektrolysendauer: 48 Std.

Kathode: Das Kupfer schied sich glatt ab, blieb aber spröde. Nur am oberen Teil der Kathodenfläche saßen einige Kristalle. Die Ränder trugen allerdings kleinere Knospen, die nicht allzu fest an dem Blech hafteten (Bild 26, Tafel 2).

Wie die letzten Versuche zeigen, ist die Abscheidung des Kupfers aus strömendem Elektrolyten nicht so gut als bei der Elektrolyse mit mechanischer Rührung, durch die der Elektrolyt viel stärker gemischt wird. Die Elektrolytbewegung ist daher nicht ohne Einfluß auf die Form des abgeschiedenen Kupfers. Je geringer also in der Nähe der Kathoden die Verarmung des Elektrolyten an Kupfer ist, desto dichter und feinknosziger sind die Kupferniederschläge. Da aber im Betriebe die Anwendung mechanischer Rührung völlig ausgeschlossen ist, so wird man dem Elektrolyten einen kleinen Gelatinegehalt geben, wodurch das Metall ebenfalls zusammenhängend und ziemlich glatt abgeschieden wird.

IV. Die Raffination des Kupfers.

Die Kupferelektrolyse in kupferchlorürhaltigem Elektrolyten wird nur dann Bedeutung erlangen, wenn es möglich ist, eine Raffination von Rohkupfer wie in Kupfersulfatlösung auszuführen. Man muß daher das kathodische Verhalten derjenigen Metalle kennenlernen, die im Rohkupfer als Verunreinigungen enthalten sind.

Es kommen folgende Metalle in Betracht: Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei, Antimon, Wismut, Arsen, Silber, Gold, Platin.

Zwecks Raffination eines Rohkupfers wurde ein größerer Versuch durchgeführt. Um die Elektrolysendauer abzukürzen, wurde ein stark verunreinigtes Kupfer der Hamburger Affinerie verarbeitet. Es hatte die Zusammensetzung:

Cu 97,336%	Ag 0,381%	Ni 0,46%
As 0,547%	Au 0,008%	O ₂ } 0,677%
Sb 0,299%	Pb 0,067%	S } als Rest.
Sn 0,195%	Ag 0,030%	SiO ₂ }

Die Elektrolyse wurde, wie Abb. 5 zeigt, in einem Akkumulatorenglas ausgeführt. Zwischen zwei Kathoden aus Elektrolytkupferblech hing die 10 mm starke Rohkupferplatte als Anode. Um die Oxydation des Elektrolyten zu verhindern, wurde das Glasgefäß mit einer Hartgummiplatte bedeckt, die durch Kabelwachs auf das Gefäß aufge kittet war. Ein kleines, durch einen Gummistopfen verschlossenes Loch gestattete die Probenahme aus dem Elektrolyten. In den beiden Räumen, die von den Elektroden gebildet wurden, waren zwei Glasrührer angebracht. An ihrer Durchführungsstelle durch die Platte verhinderte je ein Abschluß mit Quecksilber das Ein-

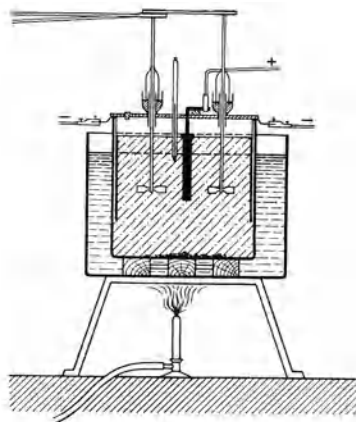


Abb. 5.

dringen der Luft in die Zelle. Die Kathodenbleche ragten nur auf zwei Drittel der Laugenhöhe in den Elektrolyten hinein, ungefähr in ihrer Mitte befanden sich die Propeller der Glasrührer. Durch diese Anordnung wurde verhindert, daß auf dem Boden liegender Anodenschlamm aufgewirbelt wurde. Die Schaltung zeigt Abb. 6.

Die Versuchsbedingungen waren im einzelnen folgende:

Elektrolysiergefäß: ein luftdicht abgeschlossenes Akkumulatorenglas.

Elektrolyt: 2,115 l. Zusammensetzung siehe unten!

2 Kathoden: Elektrolytkupfermutterbleche: Nr. 1: $0,9 \cdot 1,1 \text{ dm} = 0,99 \text{ dm}^2$

Nr. 2: $0,9 \cdot 1,12 \text{ dm} = 1,008 \text{ dm}^2$

Gesamtfläche: $1,998 \text{ dm}^2$

1 Anode: Rohkupfer $2 \cdot 0,77 \cdot 0,83 \text{ dm}^2 = 1,2 \text{ dm}^2$.

Stromdichte: $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Stromstärke: 2 Amp. (wurde konstant gehalten).

Temperatur: $45-50^\circ$.

Spannung: 0,22—0,3 Volt bei 5 cm Elektrodenabstand.

Rührung: Mechanische Rührung durch Glaspropeller.

Der Elektrolyt hatte die Zusammensetzung:

bei Beginn der Elektrolyse: 17,5% NaCl, 1,00% HCl,

1,981 Cu als CuCl,

0,073% Cu als CuCl₂,

2,054% Ges.-Cu.

am Schluß der Elektrolyse: 17,5% NaCl, 0,88% HCl,

2,446% Ges.-Cu als CuCl. Die Zunahme des Kupfer-

gehaltes im Elektrolyten wies auf eine Oxydation der

Lösung hin, die durch Luftzutritt bei der Entnahme von Proben während der Elektrolyse hervorgerufen worden war.

Da ein Teil der Verunreinigungen des Rohkupfers anodisch in Lösung ging, ferner Oxydation der Lösung eingetreten war, so hatte der Salzsäuregehalt des Elektrolyten abgenommen. Für den Salzsäureverbrauch ergaben sich folgende Werte:

1. auf 66,5 Amperestunden = 157,73 g Cu 3,4 g HCl also 21,56 g HCl für 1 kg

Kathodenkupfer,

2. auf 55,0 Amperestunden = 130,46 g Cu 3,4 g HCl also 26,06 g HCl für 1 kg

Kathodenkupfer.

Mittelwert: $\frac{23,81}{2} \text{ g HCl/1 kg Cu}$.

Das Kupfer schied sich bei Beginn der Elektrolyse grobkristallin ab und neigte stark zur Warzenbildung, trotzdem der Elektrolyt in 2,1 Liter 0,3 g Gelatine enthielt. Es wurde daher der Kolloidzusatz erhöht. Für 1 kg Elektrolytkupfer wurden etwa 1,8 g Gelatine verbraucht. Trotz des Gelatinegehaltes war die knospige Abscheidung des Kupfers nicht ganz zu verhindern. Die Stellen des Kathodenkupfers, an denen gerührt wurde, waren glatt, sonst war der Niederschlag knospig und ästelig. Das glatte Kathodenkupfer (I) hatte einen hellroten Bruch und bestand aus zwei Schichten, da von Sonnabend mittag bis Montag früh die Elektrolyse unterbrochen werden mußte. An der Trennungsfläche hatte sich durch Zementation ein feiner silbergrauer Überzug auf dem Kupfer gebildet. Das knospige Kupfer (II) hatte im Bruch eine dunkelblaue Farbe mit hellrotem Saum, ein Zeichen, daß dieses Kupfer stark verunreinigt war.

Die Verunreinigungen des Rohkupfers (etwa 3%) gingen teils in Lösung, teils fielen sie als Schlamm (5,22 g) auf den Boden des Elektrolysiergefäßes. Nähere Einzelheiten über das Verhalten der Verunreinigungen ergaben sich aus den Analysen des Anoden- und des Kathodenkupfers, des Elektrolyten und des Schlammes. Die Analysen des Kupfers wurden nach der Methode von Hampe¹⁾ ausgeführt, an die sich die Untersuchung des Elektrolyten und des Schlammes eng anlehnten. Die Ergebnisse der Analysen wurden zu der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Metall	Rohkupfer %	Elektrolyt %	Kathoden- kupfer I %	Kathoden- kupfer II %	Schlamm %
Cu	97,336	2,446	99,566	99,343	27,2
As	0,547	0,038	0,0022	0,022	46,36
Sb	0,299	0,016	0,129	0,234	3,83
Sn	0,195	0,048	—	—	4,02
Ag	0,381	Spuren	0,303	0,402	Spuren
Au	0,008	—	—	—	1,11
Pb	0,067	0,019	—	—	0,86
Fe	0,03	0,009	—	—	0,19
Ni	0,46	0,14	—	—	2,3
Mn	Spuren	Spuren	—	—	—

Das Kathodenkupfer enthielt also Arsen, Antimon und Silber. Die anderen Verunreinigungen des Rohkupfers gingen bis auf Gold größtenteils in Lösung.

Mehr als die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Stoffe drückt eine Übersicht aus, aus der hervorgeht, wie sich die Verunreinigungen ihrer Menge nach auf den Elektrolyten, den Schlamm und das Kathodenkupfer verteilen. Im Kathodenkupfer sind allerdings die Mengen nicht direkt anzugeben, da es je nach der Art der Abscheidung verschiedene Zusammensetzung hatte. (Siehe Kathodenkupfer I und II.) Man erhält aber z. B. leicht die Menge des mit dem Kupfer abgeschiedenen Antimons aus der Differenz der im gelösten Anodenkupfer enthaltenen Antimonmenge und derjenigen, die im Elektrolyten und Schlamm insgesamt enthalten sind. Berücksichtigt man ferner, daß

1. 669,4 g Rohkupfer an der Anode gelöst worden sind,
2. der Elektrolyt ein Volumen von 2,1 l einnimmt und
3. der getrocknete Schlamm 5,22 g wog,

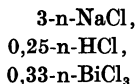
so ergibt sich unter Anwendung obiger Berechnungsmethode folgende Tabelle:

Metall	Gelöstes Rohkupfer g	Elektrolyt g	Schlamm g	Kathoden- kupfer g
As	3,39	0,798	2,42	0,128
Sb	2,00	0,396	0,20	1,416
Sn	1,30	1,01	0,21	—
Ag	2,55	Spuren	Spuren	2,54
Au	0,056	—	0,058	—
Pb	0,45	0,40	0,045	—
Fe	0,20	0,19	0,01	—
Ni	3,08	2,94	0,12	—

Der Versuch führt also zu der Erkenntnis, daß eine Kupferraffination in Kupferchlorürlösung nicht ohne weiteres möglich ist. Neben Kupfer werden Arsen, Antimon

¹⁾ Kerl-Krug: Probierbuch.

und Silber an der Kathode mit abgeschieden. Wismut, das meist auch im Rohkupfer enthalten ist, wird in einer Lösung von der Zusammensetzung:



durch Kupfer zementiert. Auch dieses Metall wird daher das Kathodenkupfer verunreinigen.

Bei der Raffination des Kupfers wird großer Wert darauf gelegt, neben reinem Kupfer die im Rohkupfer enthaltenen Edelmetalle zu gewinnen. Wie nachgewiesen wurde, geht das Silber mit in den Kathodenniederschlag, das Gold in den Anodenschlamm. Da das oben verwendete Anodenmaterial nur winzige Mengen dieses Metalles enthielt, so hätten vielleicht Spuren bei der Analyse der Beobachtung entgangen sein können. Es wurde daher das Verhalten des Goldes einer besonderen Prüfung unterzogen.

Fügte man einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure geringe Mengen Kupferchlorür zu, so entstand ein Niederschlag von Gold, d. h. die Goldverbindung wurde durch Kupferchlorür zu Gold reduziert. In einem kleinen Versuche wurde nachgewiesen, daß die Fällung quantitativ erfolgt.

Je 100 ccm einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure wurden einmal mit einer Lösung von Mohrschem Salz und ein anderes Mal mit einer Kupferchlorürlösung versetzt. Es wurde gefunden:

- im 1. Falle 0,6320 g Au,
- im 2. Falle 0,6325 g Au.

Aus den obigen Untersuchungen geht hervor, daß man die Metalle ihrem kathodischen Verhalten nach in zwei Gruppen einteilen kann:

1. die Metalle sind unedler als Kupfer und gehen größtenteils in den Elektrolyten über. Zu ihnen gehören Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan.

2. Die Metalle sind edler als Kupfer.

a) Sie gehen in Lösung und werden an der Kathode mit dem Kupfer abgeschieden. Dazu gehören: Wismut, Antimon, Arsen und Silber.

b) Das Metall wird an der Anode nicht gelöst. Vertreter ist Gold.

Bei der Elektrolyse in Kupfersulfatlösung werden die Metalle der Gruppe 2a nicht oder nur in Spuren mit dem Kupfer an der Kathode abgeschieden. Dieses Verhalten findet wahrscheinlich die Erklärung in der Komplexsalzbildung dieser Metalle in Chloridlösung, wodurch das Potential des Metalles einen anderen Wert erhält. Inwiefern Veränderungen eingetreten sind, darüber sollen Potentialmessungen nähere Aufklärung bringen.

V. Die Gleichgewichtspotentiale und die kathodischen Stromdichtepotentialkurven einiger Metalle gegen kochsalzhaltige und salzsaure Lösungen ihrer Chloride.

Für die Messungen wurde die in Abb. 7 abgebildete Apparatur benutzt. Das Elektrolysiergefäß war ein kleines Akkumulatoren- und ein Grundfläche von 5 · 7 cm und 10 cm Höhe, so daß es 250 ccm Elektrolyt faßte. Ein Gummistopfen bewirkte den luftdichten Abschluß des Glases. Um die Lösung vor Oxydation zu

**Tafel 2 zu Günther Hänsel, Beiträge zum Studium der Kupferelektrolyse
in kupferchlorürhaltigen Elektrolyten.**



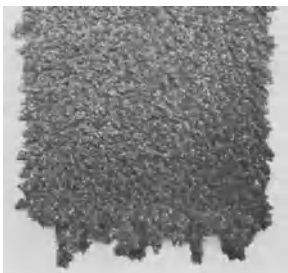
21



22



23



24



25



26

schützen, wurde durch ein Glasrohr Kohlensäure eingeleitet, so daß über dem Elektrolyten stets eine indifferente Gasschicht lag. Aus einer Öffnung konnte auf der entgegengesetzten Seite die Kohlensäure wieder austreten, die noch durch eine Waschflasche strömen mußte. Bei einem Versagen der Kohlensäureentwicklung im Kippischen Apparate wurde dadurch ein Eindringen der Luft verhindert.

Um die Konzentration des im Elektrolyten gelösten Metalles konstant zu halten, war die Versuchsanordnung derart getroffen worden, daß die Elektroden wie bei einer Raffination aus gleichem Metall bestanden. Während der Elektrolyse ging dann an der Anode ebensoviel Metall in Lösung wie an der Kathode abgeschieden wurde. Als Kathode wurde meist ein Metallblech von rechteckigem Format ($3,8 \cdot 7$ cm) und etwa 0,5 mm Stärke benutzt. Die Anode war ein Blech oder Gußstück von der gleichen Größe und 2 bis 4 mm Stärke. Der dünne Blechstreifen oder Kupferdraht an den Elektroden, der zur Stromführung diente, wurde mit Montanpech isoliert, um ihn vor Einwirkung des Elektrolyten und des Stromes zu schützen. Eine kleine Öffnung im Gummistopfen gestattete die Probenahme aus dem Elektrolyten. Außereinem Thermometerführte, aber mehr in der Mitte des Stopfens, noch ein Glasrührer hindurch, an dessen Durchführungsstelle ein Quecksilberabschluß jegliches Eindringen der Luft verhinderte. Zwischen dem Rührer, der in der Minute etwa 200 Umdrehungen machte, und der Kathode ragte noch ein etwa 3 mm weites Glasrohr zur Aufnahme des Stromschlüssels in die Lösung hinein. Es war am Ende rechtwinklig umgebogen und zu einer feinen Spitze ausgezogen, welche die Vorderseite der Kathode berührte und die Elektrode so fest an die Wand des Gefäßes drückte, daß die Rückseite der Elektrode nicht von den Stromlinien getroffen werden konnte. Sowohl die Kathode als auch die Anode wurden vor jeder Elektrolyse gereinigt bzw. erneuert. Um die Messungen auch bei erhöhter Temperatur ausführen zu können, stand das Elektrolysiergefäß in einem Wasserbad.

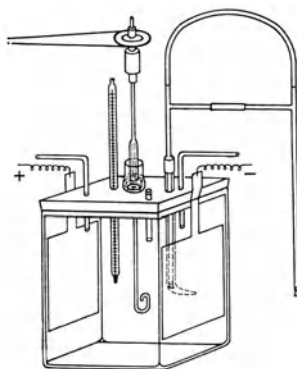
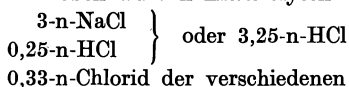


Abb. 7.

Die Potentiale wurden nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode unter Benutzung des Kapillarelektrometers als Nullinstrument bestimmt. Als Bezugselektrode diente eine Normalkalomelektrode, deren Potential mit $+0,286$ angenommen wurde. Durch einen Stromschlüssel, der mit einer $n\text{-KCl}$ -Lösung gefüllt war, wurde sie mit der Kathode zu einem Element verbunden. Die Schaltung ist aus folgender Skizze (Abb. 8) zu ersehen.

Wie oben wurden Elektrolyten folgender Zusammensetzung benutzt:

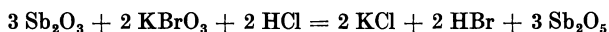


Da die Löslichkeit von Silberchlorid in einer Kochsalzlösung sehr gering ist, so wurde ein an Silberchlorid gesättigter Elektrolyt angewandt.

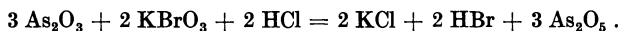
Die einzelnen Messungen erfolgten stets in Abständen von 5 Minuten. Neben den Stromdichtepotentialkurven wurde gleichzeitig die Abhängigkeit der Badspannung von der Stromdichte ermittelt. Jeder Elektrolyt wurde vor seiner Verwendung auf die Zusammensetzung hin geprüft.

Die Bestimmung des Salzsäure- und Kupfergehaltes wurde bereits eingehend besprochen.

Die Konzentration an Antimon und Arsen wurde nach der Methode von St. Györy und Nissenson durch Titration mit Kaliumbromat ermittelt. Die Oxydationsvorgänge verlaufen nach folgenden Gleichungen:



und



Das Silber wurde wie üblich gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt. Da im Elektrolyten nur wenig Silberchlorid gelöst war, wurden 200 ccm zur Analyse ver-

wandt. Das Natriumchlorid der Lösung wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, so daß sich das Silberchlorid beim Auffüllen mit verdünnter Salpetersäure in weißen Flocken ausschied.

Das Wismut durfte aus der Kochsalzlösung oder der verdünnten Salzsäure nicht mit Ammoniumkarbonat gefällt werden, da sonst gleichzeitig auch Wismutoxychlorid abgeschieden worden wäre. Infolge seiner Flüchtigkeit beim Glühen des Niederschlages hätte man zu niedrige Werte für den Wismutgehalt des Elektrolyten gefunden. Es wurde daher das Wismut

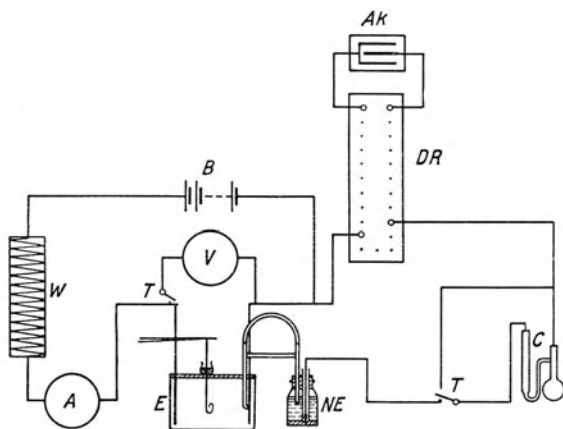


Abb. 8. Schaltskizze.

B = Batterie; T = Taster;
 W = Widerstand; NE = Normalelektrode;
 A = Amperemeter; C = Kapillarelektrometer;
 V = Voltmeter; DR = Dekadenrheostat;
 E = Elektrolysiergefäß; Ak = Akkumulator.

zunächst mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid in Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wurde es als basisches Wismutkarbonat gefällt und der Niederschlag als Wismutoxyd (Bi_2O_3) gewogen.

a) Das kathodische Verhalten des Kupfers.

Die Versuche wurden in Kochsalzlösung und verdünnter Salzsäure bei 20° und 45° ausgeführt. Der Elektrolyt hatte die Zusammensetzung:

3-n-NaCl oder HCl,
 0,25-n-HCl,
 0,33-n-CuCl.

Die Lösungen waren stets frei von Kupferchlorid. Als Elektroden dienten Elektrolytkupferbleche gleicher Größe (wirksame Fläche $0,38 \cdot 0,7 \text{ dm} = 0,266 \text{ dm}^2$). Die Stärke der Anode betrug 2 mm, die der Kathode hingegen nur etwa 0,2 mm. Nach jedem Versuch wurde das Kathodenblech erneuert, da das Kupfer sich bei hohen

Stromdichten knospig abgeschieden hatte. Der Elektrodenabstand blieb konstant 5 cm. Vor Beginn einer jeden Elektrolyse wurden die Gleichgewichtspotentiale des Kupfers gegen die Kupferchlorürlösung gemessen.

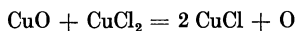
Versuch 1.

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Temperatur: 19°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathoden- potential	
—	—	+ 0,090	kein Rühren der Lösung
25	0,07	+ 0,072	
50	0,13	+ 0,070	
75	0,18	+ 0,070	
100	0,24	+ 0,069	
150	0,35	+ 0,066	Rühren des Elektrolyten
200	0,47	+ 0,064	
250	0,61	+ 0,061	
300	0,77	+ 0,058	
350	0,94	+ 0,055	
400	1,03	+ 0,056	
450	1,13	+ 0,053	
500	1,24	+ 0,050	

Bei der Stromdichte $D_k = 250$ Amp./m² bildete sich auf der Anode eine Schicht von brauner Farbe, die erst verschwand, als sich der Elektrolyt bei $D_k = 450$ Am.p/m² gelb färbte. Da eine durch winzige Mengen Kupferchlorid verunreinigte Kupferchlorürlösung stets die gleiche Färbung zeigte, so muß man die Bildung von Cupriionen als Ursache annehmen (Cupriionen wurden auch nach der Jodidmethode nachgewiesen). Die braune Anodenschicht bestand wahrscheinlich aus Cuprioxyd, das sofort beim Entstehen von Kupferchlorid in Lösung ging.



Mit der Bildung dieser Schicht war ein Anstieg der Badspannung verknüpft, die erst nach deren Verschwinden wieder abnahm.

Versuch 2.

Elektrolyt: siehe Versuch 1.

Temperatur: 45°—50°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,08	47,5°	kein Rühren der Lösung
25	0,05	+ 0,066	48°	
50	0,085	+ 0,064	46,5°	
75	0,135	+ 0,064	46,0°	
100	0,165	+ 0,064	46,5°	
150	0,245	+ 0,064	46°	Rühren des Elektrolyten
200	0,33	+ 0,063	46,5°	
250	0,40	+ 0,062	47°	
300	0,47	+ 0,060	46°	
350	0,55	+ 0,059	45°	
400	0,63	+ 0,057	46°	
450	0,70	+ 0,058	47°	
500	0,78	0,059	45,5°	

Es trat kein Dunkeln der Anode und keine Gelbfärbung des Elektrolyten ein. Da der Elektrolyt etwas eindampfte, mußte er einige Male mit Wasser wieder aufgefüllt werden. Die Badspannung stieg mit der Stromdichte gradlinig an.

Die nächsten beiden Versuche haben als Elektrolyten eine salzsaure Kupferchlorurlösung.

Versuch 3.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-CuCl.

Temperatur:

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,037	kein Rühren der Lösung
25	0,04	+ 0,019	
50	0,06	+ 0,017	
75	0,08	+ 0,016	
100	0,10	+ 0,014	
150	0,14	+ 0,011	Rühren des Elektrolyten
200	0,19	+ 0,008	
250	0,32	+ 0,003	
300	0,53	+ 0,003	
350	0,56	— 0,010	
400	0,62	— 0,016	
450	0,63	— 0,011	
500	0,67	— 0,010	

Bei der Stromdichte $D_k = 250$ Amp./m² überzog sich die Anode mit einer braunen Schicht, die erst verschwand, als die Bildung der Cupriionen bei $D_k = 350$ Amp./m² einsetzte. Auffallend ist das Ansteigen der Potentiale von der Stromdichte $D_k = 400$ Amp./m² ab. Wahrscheinlich beruht dies auf dem Vorhandensein von Cupriionen im Elektrolyten.

Versuch 4.

Elektrolyt: siehe Versuch 3.

Temperatur: 45—48°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,028	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,03	+ 0,02	45°	
50	0,04	+ 0,017	46°	
75	0,055	+ 0,017	46°	
100	0,07	+ 0,016	46°	
150	0,09	+ 0,014	47°	Rühren des Elektrolyten
200	0,12	+ 0,012	47°	
250	0,145	+ 0,011	46°	
300	0,17	+ 0,009	45°	
350	0,195	+ 0,008	46°	
400	0,22	+ 0,006	47,5°	
450	0,245	+ 0,004	47,5°	
500	0,27	+ 0,003	46,5°	

Auf der Anode entstand keine braune Schicht, Cupriionen bildeten sich auch nicht. Der gradlinige Verlauf der Stromdichtespannungskurve ließ erkennen, daß die Elektrolyse ohne irgendwelche Störungen verlaufen war.

Die vier Versuche geben ein klares Bild von den Vorgängen während der Kupfer-

elektrolyse in kupferchlorürhaltigem Elektrolyten. — Bei Zimmertemperatur bildet sich auf der Anode zwischen den Stromdichten

$$D_k = 250 \text{ Amp./m}^2 \quad \text{und} \quad D_k = 400 \text{ Amp./m}^2.$$

eine braune Schicht, die aber sofort verschwindet, sobald Cupriionen auftreten. Diese Schicht ist anscheinend Cuprioxyd, welches durch das entstehende Kupferchlorid wieder in Lösung gebracht wird. Gleichzeitig beobachtet man ein Ansteigen der Bad-

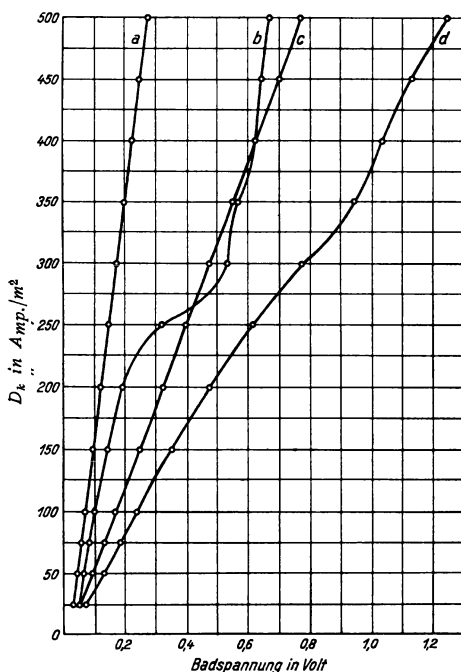


Abb. 9. Stromdichtespannungskurven von Cu in Kupferchlorür-Kochsalzlösung und in Kupferchlorür-Salzsäurelösung.

- a* = CuCl in 3-n-HCl bei 45–48°,
- b* = CuCl in 3-n-HCl bei 22°,
- c* = CuCl in 3-n-NaCl bei 45–48°,
- d* = CuCl in 3-n-NaCl bei 19°.

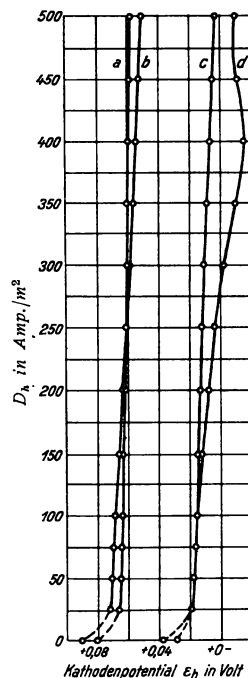


Abb. 10. Kathodische Stromdichtepotentialkurven von Cu in Kupferchlorür-Kochsalzlösung und in Kupferchlorür-Salzsäurelösung.

- a* = CuCl in 3-n-NaCl bei 45–48°,
- b* = CuCl in 3-n-NaCl bei 19°,
- c* = CuCl in 3-n-HCl bei 45–48°,
- d* = CuCl in 3-n-HCl bei 22°.

spannung (Abb. 9). Diese ganzen Erscheinungen bleiben nur auf die Elektrolyse bei Zimmertemperatur beschränkt. Zu irgendwelchen Störungen dürfte die Bildung der Anodenschicht und der Cupriionen bei der Anwendung der Kupferelektrolyse in der Technik wohl kaum führen, da diese erst oberhalb der Stromdichte $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$ auftritt, also bei einer Stromdichte, die für die Abscheidung eines guten Kathodenkupfers überhaupt nicht mehr in Betracht kommt.

Aus der Lage der Stromdichtepotentialkurven (Abb. 10) geht hervor, daß die Potentiale des Kupfers in verdünnter Salzsäure unedler sind als in Kochsalzlösung.

Temperaturzunahme des Elektrolyten bewirkt in beiden Fällen eine geringe Verschiebung der Potentiale nach der negativen Seite hin, gleichzeitig tritt eine Verminderung der Polarisierung ein, was daraus ersichtlich ist, daß bei 45° der Anstieg der Kurven erheblich steiler ist als bei 20°. Die Folge davon ist, daß sich die Stromdichtepotentialkurven von 45° und die von 20° kreuzen. Der Schnittpunkt liegt in Kochsalzlösung bei der Stromdichte $D_k = 250 \text{ Amp./m}^2$ und in verdünnter Salzsäure bei $D_k = 50 \text{ Amp./m}^2$.

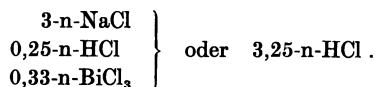
Als Gleichgewichtspotentiale wurden folgende Werte ermittelt:

Metall/Lösung	Temperatur	
	20°	45°
Cu/0,33-n-CuCl in 3-n-NaCl	+ 0,09 V.	+ 0,08 V.
Cu/0,33-n-CuCl in 3-n-HCl	+ 0,037 V.	+ 0,028 V.

Eingehende Untersuchungen über das anodische Verhalten des Kupfers findet man in der Arbeit von Walter Kilp¹⁾ „Über den Einfluß des Antimons bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers in Natrium-Cuprochloridlösung“. Verfasser beobachtete die gleichen Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupferchlorurlösungen, die Alkali- bzw. Erdalkalichloride gelöst enthielten.

b) Das kathodische Verhalten des Wismuts.

Irgendwelche Änderung der Versuchsanordnung wurde nicht vorgenommen. Zur Herstellung des Elektrolyten wurden 29 g reines Wismutoxychlorid in Kochsalzlösung oder in verdünnter Salzsäure gelöst, so daß er folgende Zusammensetzung hatte:



Das Wismutoxychlorid wurde derart gewonnen, daß reines Wismut (Marke Kahlbaum) in Königswasser gelöst und die Flüssigkeit mehrmals mit konzentrierter Salzsäure eingedampft wurde. Als Anode diente eine kleine aus reinem Wismut gegossene Platte, in die ein Kupferdraht zwecks Stromzuführung eingeschmolzen war. Der Draht und die Wismutplatte wurden mit Montanpech so isoliert, daß nur eine genau berechnete Fläche ($0,38 \times 0,6 \text{ dm} = 0,228 \text{ dm}^2$) den Austritt des Stromes gestattete. Die grobe Kristallstruktur des Wismuts, die seine Sprödigkeit bedingt, machte es unmöglich, dünne Bleche auszuwalzen. Als Kathoden wurden daher Elektrolytkupferbleche benutzt, auf denen man Wismut durch Zementation aus einer heißen konzentrierten Wismutchloridlösung niederschlug. Die Gleichgewichtspotentiale wurden stets an reinem Wismut gemessen. Da der Wismutüberzug auf den Kupferblechen wahrscheinlich nicht dicht ist, so wurden bei den Bestimmungen für die Stromdichtepotentialkurven die Kathoden unter Strom in das Bad eingesetzt. Ihre Rückseite wurde außerdem mit einer dünnen Schicht von Montanpech bedeckt. Der Elektrodenabstand betrug stets 6,5 cm.

Versuch 5.

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,6-n-HCl, 0,33-n-BiCl₃.

Temperatur: 20,5°.

¹⁾ W. Kilp: Dissertation, Stuttgart 1923.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,078	kein Rühren der Lösung
25	0,07	+ 0,064	
50	0,10	+ 0,063	
75	0,17	+ 0,062	
100	0,22	+ 0,061	
150	0,32	+ 0,060	Rühren des Elektrolyten
200	0,42	+ 0,059	
250	0,52	+ 0,057	
300	0,60	+ 0,056	
350	0,69	+ 0,056	
400	0,77	+ 0,055	
450	0,86	+ 0,054	
500	0,93	+ 0,053	

Das Wismut wurde als glatter grauer Niederschlag an der Kathode abgeschieden. Von der Stromdichte $D_k = 300$ Amp./m² ab schlug sich schwarzes Wismutpulver nieder. Bei der Stromdichte $D_k = 400$ Amp./m² war die Kathode ganz schwarz. Der nur lose anhaftende Schwamm fiel leicht ab. An der Anode bildete sich kein Schlamm. Das grobkristalline Gefüge des Metalles trat deutlich hervor.

Versuch 6. Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,6-n-HCl, 0,33-n-BiCl₃. Temperatur: 45°—47°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,079	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,05	+ 0,069	45,5°	
50	0,075	+ 0,068	45,5°	
75	0,11	+ 0,066	45°	
100	0,15	+ 0,065	45°	
150	0,21	+ 0,065	46,5°	Rühren des Elektrolyten
200	0,27	+ 0,064	47°	
250	0,33	+ 0,063	45,5°	
300	0,39	+ 0,063	47°	
350	0,45	+ 0,063	46,5°	
400	0,51	+ 0,062	46°	
450	0,57	+ 0,062	46°	
500	0,62	+ 0,061	45°	

Auf der Kathode schied sich graues Wismut ab. Erst bei der Stromdichte $D_k = 500$ Amp./m² bildeten sich kleine Knöllchen aus schwarzem Metallpulver. Die Anode blieb stets blank und ging ohne Schlammabildung in Lösung.

Versuch 7. Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,35-n-BiCl₃. Temperatur: 21°

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,039	kein Rühren der Lösung
25	0,05	+ 0,020	
50	0,07	+ 0,018	
75	0,09	+ 0,017	
100	0,11	+ 0,016	
150	0,15	+ 0,016	Rühren des Elektrolyten
200	0,18	+ 0,013	
250	0,22	+ 0,013	
300	0,26	+ 0,013	
350	0,3	+ 0,013	
400	0,33	+ 0,013	
450	0,37	+ 0,011	
500	0,4	+ 0,010	

Das Wismut schlug sich anfangs als graues Metall auf der Kathode nieder. Von der Stromdichte $D_k = 300 \text{ Amp./m}^2$ wurde das Wismut zusehends dunkler, bis es pulverig und schließlich schwammig von schwarzer Farbe wurde. Die Anode blieb ohne Schlamm und zeigte grobe Kristallstruktur.

Versuch 8.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-BiCl₃.

Temperatur: 45°—47°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,042	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,03	+ 0,31	46°	
50	0,04	+ 0,028	47°	
75	0,055	+ 0,027	47,5°	
100	0,07	+ 0,024	47°	
150	0,1	+ 0,021	46°	Rühren des Elektrolyten
200	0,13	+ 0,021	46°	
250	0,16	+ 0,019	45°	
300	0,18	+ 0,018	44,5°	
350	0,205	+ 0,018	44,5°	
400	0,225	+ 0,018	45,5°	
450	0,25	+ 0,018	47°	
500	0,26	+ 0,018	47°	

Das an der Kathode abgeschiedene Wismut wurde mit zunehmender Stromdichte dunkler. Die Anode ging ohne Schlamm Bildung in Lösung.

Die Elektrolyse von Wismut mit löslicher Anode verläuft also ohne jegliche Störung, was auch aus dem gradlinigen Anstieg der Stromdichtespannungskurven (Abb. 11) hervorgeht. Anfangs scheidet sich das Metall als grauer Niederschlag ab, dessen Farbe mit steigender Stromdichte dunkler wird. Bei Zimmertemperatur wird das Kathodenwismut von der Stromdichte $D_k = 300 \text{ Amp./m}^2$ an schwarz durch Bildung von Metallpulver bzw. -schwamm. Erwärmen des Elektrolyten verzögert die Abscheidung von schwammigem Wismut, so daß sich erst bei der Stromdichte $D_k = 500 \text{ Amp./dm}^2$ (Versuch 6) einige schwarze Flecken auf der Kathode bilden. Für obige Beobachtungen gilt die Voraussetzung, daß die Rührgeschwindigkeit konstant bleibt (200 bis 240 Umdrehungen des Rührers in der Minute). Tritt nämlich irgendwie eine Störung in der Rührung auf, so scheidet sich das Wismut bereits bei niedrigeren Stromdichten als schwarzes Pulver ab.

Als Gleichgewichtspotentiale wurden folgende Werte ermittelt:

Metall/Lösung	Temperatur	
	20°	45°
Bi/0,33-n-BiCl ₃ in 3-n-NaCl	+ 0,078	+ 0,079
Bi/0,33-n-BiCl ₃ in 3-n-HCl	+ 0,039	+ 0,042

Wie beim Kupfer sind auch hier die Potentiale in salzsaurer Lösung unedler als in kochsalzhaltiger. Der steile Verlauf der Stromdichtepotentialkurven (Abb. 12) sowohl bei 20° als auch bei 45° läßt deutlich erkennen, daß die Polarisierung in beiden Fällen nur äußerst gering ist. Irgendwelche Schichtenbildung auf den Elektroden tritt nicht auf, weshalb auch die Stromdichtespannungskurven gradlinig ansteigen (siehe Abb. 11).

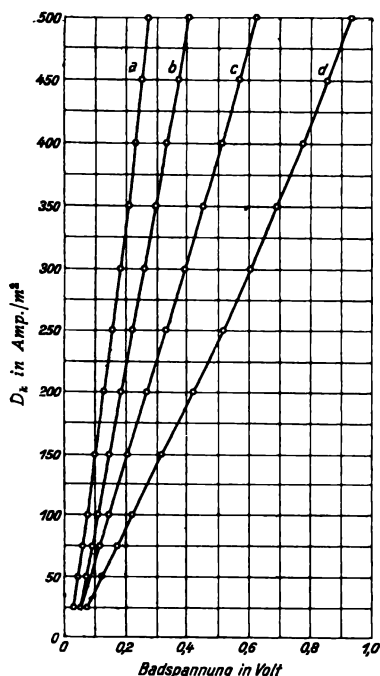


Abb. 11. Stromdichtespannungskurven von Bi in Wismutchlorid-Kochsalzlösung und in Wismutchlorid-Salzsäurelösung.

- a = BiCl_3 in 3-n-HCl bei 45° .
 b = BiCl_3 in 3-n-HCl bei 21° .
 c = BiCl_3 in 3-n-NaCl bei 45° .
 d = BiCl_3 in 3-n-NaCl bei $20,5^\circ$.

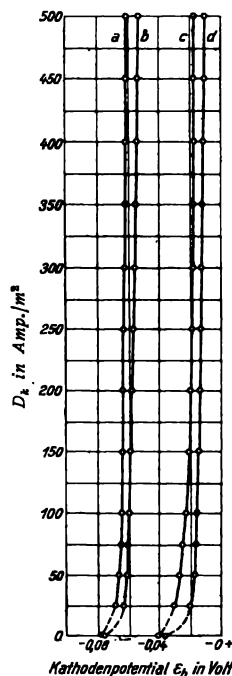


Abb. 12. Kathodische Stromdichtepotentialkurven von Bi in Wismutchlorid-Kochsalzlösung und in Wismutchlorid-Salzsäurelösung.

- a = BiCl_3 in 3-n-NaCl bei 45° .
 b = BiCl_3 in 3-n-NaCl bei $20,5^\circ$.
 c = BiCl_3 in 3-n-HCl bei 45° .
 d = BiCl_3 in 3-n-HCl bei 21° .

c) Das kathodische Verhalten des Antimons.

Wegen des groben Kristallgefüges war es auch beim Antimon unmöglich, dünne Bleche herzustellen. Sowohl Kathode als auch Anode waren daher gegossene Platten aus reinem Antimon (purissimum von Merck). Als Stromzuführung diente ein eingeschmolzener Kupferdraht. Da die Platten etwa 3 bis 4 mm stark waren, wurden deren Ränder und Rückseiten mit Montanpech bestrichen, so daß nur eine rechteckige Fläche ($0,38 \cdot 0,5 \text{ dm} = 0,19 \text{ dm}^2$) übrigblieb, die den Stromübergang in den Elektrolyten gestattete. Die Entfernung der Elektroden voneinander betrug 5 cm. Der Elektrolyt wurde durch Auflösen von reiner Antimonbutter (Kahlbaum) in einer salzsauren Kochsalzlösung bzw. verdünnter Salzsäure hergestellt.

Die Lösung hatte die Zusammensetzung:

- 3-n-NaCl,
 1,25-n-HCl,
 0,33-n-SbCl₃.

Die Messungen der Gleichgewichtspotentiale wurden an dem elektrolytisch abgeschiedenen Antimon vorgenommen.

Versuch 9.

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-SbCl₃.

Temperatur: 20°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,131	kein Rühren der Lösung
25	0,14	+ 0,867	
50	0,19	+ 0,058	
75	0,24	+ 0,055	
100	0,29	+ 0,054	Rühren des Elektrolyten
150	0,37	+ 0,049	
200	0,45	+ 0,044	
250	0,53	+ 0,041	
300	0,61	+ 0,038	
350	0,68—0,74	+ 0,033	
400	0,9—1,1	schwankende Werte	

Die Werte für E_k schwankten bei den letzten Messungen sehr stark. Bei der Stromdichte $D_k = 400$ Amp./m² war es aber gänzlich unmöglich, brauchbare Werte zu erhalten. Der Versuch wurde daher bei dieser Stromdichte abgebrochen.

Anfangs schied sich bläulich weißes Antimon an der Kathode ab. Von der Stromdichte $D_k = 250$ Amp./m² ab begann der Niederschlag schwammig zu werden. Die Anode wurde stark angefressen, was auf ein ungleichmäßiges Lösen hinwies. Feines, bläulich weißes Antimonpulver war von der Anode abgefallen und lag auf dem Boden des Elektrolysiergefäßes. Die Badspannung stieg mit der Stromdichte gradlinig an.

Versuch 10.

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-SbCl₃.

Temperatur: 45° bis 46°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,12	45,5°	kein Rühren der Lösung
25	0,1	+ 0,080	46°	
50	0,14	+ 0,078	46°	
75	0,17	+ 0,076	46°	
100	0,20	+ 0,075	45,5°	Rühren des Elektrolyten
150	0,25	+ 0,073	45°	
200	0,31	+ 0,071	45°	
250	0,36	+ 0,069	45°	
300	0,42	+ 0,067	45,5°	
350	0,47	+ 0,065	45°	
400	0,52	+ 0,064	45°	
450	0,57	+ 0,063	45°	
500	0,61	+ 0,061	45,5°	

Von der Stromdichte $D_k = 350$ Amp./m² ab begann das an der Kathode abgeschiedene bläulich weiße Antimon dunkler zu werden. Schwarzes Metallpulver wurde nicht gebildet. Von der Anode fielen feine Metallfitter auf den Boden des Glasgefäßes.

Versuch 11.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-SbCl₃.

Temperatur: 20°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,101	kein Rühren der Lösung
25	0,12	+ 0,034	
75	0,19	+ 0,025	
100	0,215	+ 0,021	
150	0,26	+ 0,016	Rühren des Elektrolyten
200	0,30	+ 0,013	
250	0,35	+ 0,009	
300	0,39	+ 0,005	
350	0,43	+ 0,000	
400	0,47	+ 0,002	
450	0,55	— 0,003	
500	0,53	— 0,005	

Das Antimon schied sich als bläulich weißes Metall auf der Kathode ab. Von der Stromdichte $D_k = 350$ Amp./m² ab wurde der Niederschlag pulverig bis schwammig und nahm dabei eine schwarze Farbe an. An der Anode ging das Antimon ungleich in Lösung, so daß die Fläche höckerig wurde. Feiner Metallstaub lag auf dem Boden des Elektrolysisgefäßes.

Versuch 12.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-SbCl₃.

Temperatur: 45° bis 48°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,091	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,1	+ 0,051	45°	
50	0,11	+ 0,049	46°	
75	0,133	+ 0,048	47°	
100	0,14	+ 0,047	47°	Rühren des Elektrolyten
150	0,17	+ 0,044	45,5°	
200	0,20	+ 0,042	45,5°	
250	0,22	+ 0,040	46°	
300	0,25	+ 0,038	44°	
350	0,27	+ 0,037	45,5°	
400	0,29	+ 0,036	48,5°	
500	Die Rührung versagte. Sofort schied sich schwammiges Antimon an der Kathode ab. Das Potential war bedeutend negativer geworden. Es wurde daher auch Wasserstoff entwickelt.			

Bei störungsfreier Rührung trat keine Abscheidung von losem, schwarzem Metallschwamm an der Kathode auf. Von der Anode, die stark angefressen wurde, war bläulich weißes Antimonpulver abgefallen.

Wie bei anderen Metallen wird mit höheren Stromdichten der glatte Niederschlag pulverig bis schwammig. Seine Farbe geht dabei in schwarz über. Diese Art der Abscheidung erfolgt nur bei Zimmertemperatur von der Stromdichte $D_k = 350$ Amp./m² ab. Charakteristisch für Antimon ist aber das Verhalten der Anode während der Elektrolyse. Das Metall geht ungleich in Lösung, so daß die Anodenoberfläche sehr höckerig

ist. Diejenigen feinen Antimonkristalle, die sich schwer lösen, fallen schließlich als feiner Metallstaub zu Boden. Aus dem geradlinigen Anstieg der Stromdichtespannungskurven (Abb. 13) kann man die Folgerung ziehen, daß während der Elektrolyse keine Nebenreaktionen Anlaß zu Störungen geben.

Für die Gleichgewichtspotentiale ergaben sich folgende Werte:

Metall/Lösung	Temperatur	
	20°	45°
Sb/0,33-n-SbCl ₃ in 3-n-NaCl	+ 0,131	+ 0,12
Sb/0,33-n-SbCl ₃ in 3-n-HCl	+ 0,101	+ 0,091

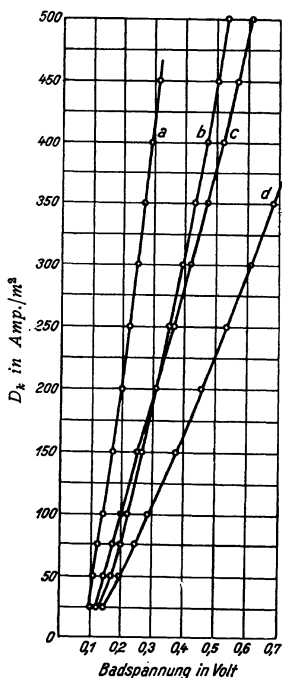


Abb. 13. Stromdichtespannungskurven von Sb in Antimontrichlorid-Kochsalzlösung und in Antimontrichlorid-Salzsäurelösung.

- a = SbCl₃ in 3-n-HCl bei 45°.
 b = SbCl₃ in 3-n-HCl bei 20°.
 c = SbCl₃ in 3-n-NaCl bei 45°.
 d = SbCl₃ in 3-n-NaCl bei 20°.

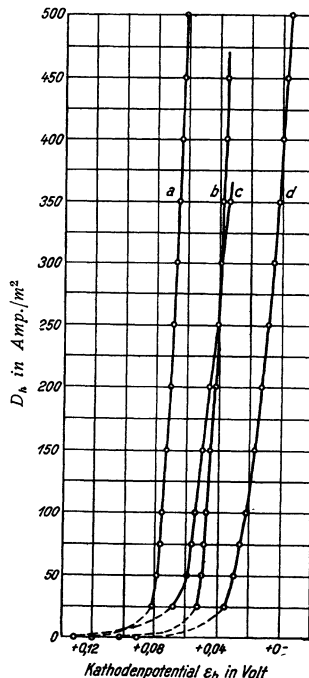


Abb. 14. Kathodische Stromdichtepotentialkurven von Sb in Antimontrichlorid-Kochsalzlösung und in Antimontrichlorid-Salzsäurelösung.

- a = SbCl₃ in 3-n-NaCl bei 45°.
 b = SbCl₃ in 3-n-HCl bei 45°.
 c = SbCl₃ in 3-n-NaCl bei 20°.
 d = SbCl₃ in 3-n-HCl bei 20°.

In salzsaurer Lösung sind die Potentiale unedler als in kochsalzhaltiger. Temperaturzunahme bewirkt nur eine kleine Verschiebung nach der Seite der unedlen Potentiale und zugleich eine Abnahme der Polarisation, da die Stromdichtepotentialkurven (Abb. 14) bei 45° viel steiler verlaufen als bei 20°. Kathodische Stromdichtepotentialkurven des Antimons in gesättigter Kochsalzlösung, die $\frac{1}{10}$ Mol. Antimontrichlorid enthielten, sowie die Abscheidung von Antimon bei der Kupferelektrolyse in kupferchlorürhaltigem Elektrolyten hat Kilp in seiner bereits obenerwähnten Arbeit untersucht

d) Das kathodische Verhalten von Silber.

Da sich bekanntlich Silberchlorid äußerst wenig in einer 3-n-NaCl-Lösung oder in verdünnter Salzsäure löst, so wurde ein Elektrolyt benutzt, der bei Zimmertemperatur an Silberchlorid gesättigt war. Die Lösung wurde derart hergestellt, daß zu einer 3-n-NaCl-Lösung oder zu einer dreifach normalen Salzsäure frisch gefälltes Silberchlorid im Überschuß zugefügt wurde, so daß es stets als Bodenkörper vorhanden war. Die Lösung blieb etwa 5 Tage stehen und wurde häufig geschüttelt. Die Elektroden bestanden aus Elektrolytsilber, das nach dem Verfahren von Möbius hergestellt worden war. Als Anode wurde eine Platte von 2 mm Stärke, als Kathode ein dünnes, etwa 0,3 mm starkes Blech verwendet. Die wirksame Fläche hatte bei beiden Elektroden die Größe $0,38 \cdot 0,7 \text{ dm}^2$. Anode und Kathode waren 5 cm voneinander entfernt.

Versuch 13.

Elektrolyt: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,0011-n-AgCl.

Temperatur: 19° .

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_A in Volt	
—	—	+ 0,192	kein Rühren der Lösung
25	1,00	— 0,625	
50	1,77—1,91	— 0,625	
75	3,1	— 0,634	Rühren des Elektrolyten
100	3,45	— 0,634	
150	4,4	— 0,631	
200	3,0—5,2	— 0,628	
250	5,3	— 0,612	

Beim Einschalten des Stromes trat an den Elektroden lebhafte Gasentwicklung auf, die mit Erhöhung der Stromdichte an Intensität zunahm. An der Kathode schied sich neben Wasserstoff anfangs weißes Silber ab, das beim Anwachsen der Stromdichte sich dunkler färbte und schließlich als grauer Schwamm niedergeschlagen wurde. Die abgeschiedene Silbermenge blieb aber gering. Die Anode bedeckte sich unter Chlorentwicklung mit einer violett gefärbten Schicht von Silberchlorid (löslich in konzentrierter Ammoniaklösung), die mit Elektrolysendauer an Stärke zunahm, so daß die Spannung beträchtlich anstieg. Die Werte schwankten stark, wohl infolge ungleichmäßiger Ausbildung der Silberchloriddecke. Die Stromdichtepotentialkurve nimmt einen eigenartigen Verlauf, denn die Potentiale werden mit steigender Stromdichte edler (siehe Abb. 16).

Versuch 14.

Elektrolyt: wie bei Versuch 13.

Temperatur: 45° bis 47° .

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_A in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,179	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,77	— 0,538	$47,5^\circ$	
50	0,89—0,94	— 0,553	47°	
75	1,12—1,26	— 0,559	45°	Rühren des Elektrolyten
100	2,81	— 0,554	46°	
150	5,3	— 0,566	47°	
200	10,3—12,5	— 0,566	47°	

Da die Spannung stark anstieg und außerdem sehr schwankte, wurde der Versuch abgebrochen. Allgemein traten dieselben Erscheinungen wie bei Versuch 13 auf.

Versuch 15.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,0008-n-AgCl.

Temperatur: 18,5°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	
—	—	+ 0,139	kein Rühren der Lösung
25	0,64—0,79	— 0,517	
50	2,8	— 0,627	
75	2,9—3,05	— 0,640	} Rühren des Elektrolyten
100	3,25	— 0,656	
150	3,4	— 0,642	
200	3,55—4,2	— 0,640	
250	3,95	— 0,628	

Es traten dieselben Erscheinungen wie beim Versuch 13 auf. Bemerkenswert ist die starke Zunahme der Polarisation beim Übergang von der Stromdichte $D_k = 25$ Amp./m² auf $D_k = 50$ Amp./m².

Versuch 16.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, n-AgCl.

Temperatur: 45° bis 48°.

Stromdichte Amp./m ²	Badspannung in Volt	Kathodenpoten- tial E_k in Volt	Temperatur	
—	—	+ 0,127	45°	kein Rühren der Lösung
25	0,65	— 0,496	45°	
50	0,76	— 0,527	47°	
75	1,88—1,98	— 0,535	48°	} Rühren des Elektrolyten
100	2,52—2,6	— 0,546	47,5°	
150	4,2	— 0,578	46,5°	
250	2,2—2,65	— 0,581	45°	

Die Elektrolyse verlief wie bei Versuch 14. Die Badspannung schwankte wieder sehr stark infolge der auf der Anode gebildeten Sperrschicht.

Aus den Versuchen 13 bis 16 geht hervor, daß eine Silberelektrolyse in silberchloridhaltiger Kochsalzlösung oder Salzsäure undurchführbar ist. Infolge des äußerst geringen Silbergehaltes im Elektrolyten wird unter lebhafter Wasserstoffentwicklung nur wenig Silber an der Kathode abgeschieden. Anodisch werden Chlorionen entladen, und gleichzeitig bedeckt sich die Elektrode mit einer Schicht aus Silberchlorid. Zwar gehen ursprünglich Silberionen in Lösung, sie bilden aber sofort mit den Chlorionen Silberchlorid, das sich wegen seiner äußerst geringen Löslichkeit als Deckschicht auf der Anode niederschlägt. Diese verhindert teilweise den Übergang von Silberionen aus dem Metall in den Elektrolyten, so daß für die fehlende Silbermenge Chlor entwickelt wird. An der Anode tritt demnach auf:

1. Bildung von Silberchlorid,
2. Entwicklung von Chlor.

Die Badspannung ist daher auch ziemlich hoch und schwankt infolge unregelmäßiger Schichtenbildung sehr stark (siehe Abb. 15).

Da das an der Anode entwickelte Chlor im Elektrolyten etwas löslich ist, so kommt für das Kathodenpotential nunmehr außer dem Abscheidungspotential des Silbers noch das Chlorpotential der Kathode in Betracht. Die Potentiale sind daher folgende:

1. Ag/AgCl in 3-n- $\text{NaCl}(\text{HCl})$,
2. $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$.

Das zweite Potential ist abhängig von der Chlorkonzentration des Elektrolyten, die mit der Stromdichte stark ansteigt, so daß dann auch die Abweichungen vom normalen Verlauf der Stromdichtepotentialkurven (Abb. 16) um so mehr in Erscheinung treten. Da Chlor das Normalpotential $+1,36$ Volt besitzt, so werden

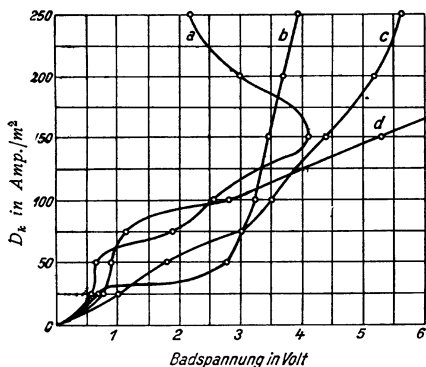


Abb. 15. Stromdichtespannungskurven von Ag in Silberchlorid-Kochsalzlösung und in Silberchlorid-Salzsäurelösung.

- $a = \text{AgCl}$ in 3-n- HCl bei $45^\circ\text{--}48^\circ$.
 $b = \text{AgCl}$ in 3-n- HCl bei $18,5^\circ$.
 $c = \text{AgCl}$ in 3-n- NaCl bei 18° .
 $d = \text{AgCl}$ in 3-n- NaCl bei $45^\circ\text{--}47^\circ$.

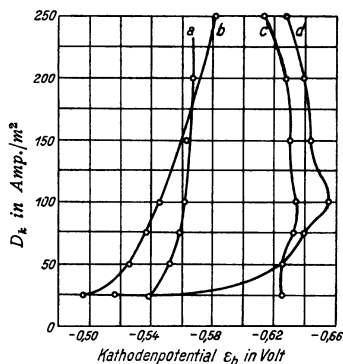


Abb. 16. Kathodische Stromdichtepotentialkurven von Ag in Silberchlorid-Kochsalzlösung und in Silberchlorid-Salzsäurelösung.

- $a = \text{AgCl}$ in 3-n- NaCl bei $45^\circ\text{--}47^\circ$.
 $b = \text{AgCl}$ in 3-n- HCl bei $45^\circ\text{--}50^\circ$.
 $c = \text{AgCl}$ in 3-n- NaCl bei 22° .
 $d = \text{AgCl}$ in 3-n- HCl bei $18,5^\circ$.

die gemessenen Kathodenpotentiale bedeutend edler sein, als sie es in Wirklichkeit für die Abscheidung des Silbers aus den betreffenden Lösungen sein können, d. h. die Polarisation erfährt dadurch eine starke Verminderung. Der Einfluß des Chlors geht teilweise so weit, daß die Kurven der Elektrolysen bei 20° ihre Richtung ändern und nach der Seite der edleren Potentiale umbiegen. Bei 45° zeigen die Kurven zwar den normalen Verlauf, würden aber wohl, wenn nur die Silberabscheidung für die Potentialbildung maßgebend wäre, viel flacher ansteigen. Dem im Elektrolyten gelösten Chlor muß man daher die Wirkung eines Depolarisators zuschreiben. Die gemessenen Stromdichtepotentialkurven sind daher nicht zu verwechseln mit denen, die bei der Abscheidung von Silber aus Silberchloridlösungen auftreten, sondern gelten allein für die unter den obigen Bedingungen ausgeführten Elektrolysen. Theoretisch bekäme man die wahren Werte, wenn die Kathode ständig von frischem Elektrolyten gespült werden würde, deren Silber-

gehalt sich natürlich nicht verändern dürfte. Praktisch stehen dem aber große Schwierigkeiten gegenüber.

Für die Gleichgewichtspotentiale wurden folgende Werte ermittelt:

Metall/Lösung	Temperatur	
	20°	45°
Ag/AgCl (gesättigt) in 3-n-NaCl	+ 0,192	+ 0,179
Ag/AgCl (gesättigt) in 3-n-HCl	+ 0,139	+ 0,127

Die Potentiale sind wie bei den anderen Metallen in verdünnter Salzsäure unedler als in Kochsalzlösung. Durch Temperaturzunahme sinkt ebenfalls das Potential, und zwar um 0,013 bzw. 0,012 Volt.

e) Das Verhalten des Arsens.

Vor Beginn der Potentialmessungen wurde zur Orientierung ein Versuch an- gestellt, kathodisch Arsen aus einer salzsauren Arsenigsäurelösung abzuscheiden.

Versuchsanordnung.

Elektrolysisergefäß: offenes Akkumulatorenglas von etwa 500 ccm Inhalt:

Kathode: Platinblech von der Größe $0,3 \cdot 0,4$ dm = $0,12$ dm².

Anode: Graphitstab in einem Tondiaphragma.

Elektrolyt: 3,25-n-HCl, 0,33-n-As₂O₃.

Stromdichte: $D_k = 100$ Amp./m².

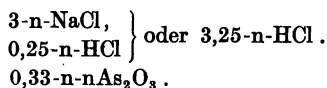
Spannung: 2,5 bis 9 Volt bei 7 cm Elektrodenabstand.

Temperatur: 20°.

Beim Einschalten des Stromes schied sich an der Kathode unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff ein blauschwarzer Niederschlag von Arsen ab. Außerdem wurden größere Mengen Arsenwasserstoff gebildet, der nach der Gutzeitschen Arsenprobe nachgewiesen wurde. Ein mit konzentrierter Silbernitratlösung getränkter Filterstreifen wurde durch die Verbindung Ag₃As · 3 AgNO₃ intensiv gelb gefärbt. An der Anode entwichen größere Mengen Chlor. Nach einer Elektrolysendauer von etwa 15 Minuten zeigte die Lösung eine braune Färbung, die mit der Zeit immer stärker wurde. Die Spannung stieg im Laufe von 1½ Stunden von 2,5 Volt auf 9 Volt.

In Anbetracht der an der Kathode stattfindenden Vorgänge wurde auf die Festlegung der Stromdichtepotentialkurven verzichtet. Es wurden daher nur die Gleichgewichtspotentiale ermittelt.

Als Arsenelektrode mußte statt einer gegossenen Platte — Arsen sublimiert bei gewöhnlichem Druck — ein Arsenkristall mit großen Flächen benutzt werden, der zur Stromleitung mit einem dünnen Platindraht fest umwickelt wurde. An seinem Ende stellte eine Klemme den Kontakt mit dem Kupferdraht her. Gemessen wurden die Gleichgewichtspotentiale von Arsen gegen Lösungen folgender Zusammensetzung:



Versuch 17.

 Lösung: 3-n-NaCl, 0,25-n-HCl, 0,33-n-As₂O₃.

Temperatur: 20°.

nach Stunden	Potential E_h in Volt	
0 Min.	+ 0,307	} kein Rühren der Lösung
30 Min.	+ 0,305	
1 Std. 00 Min.	+ 0,302	
1 Std. 30 Min.	+ 0,301	
1 Std. 50 Min.	+ 0,300	
2 Std. 20 Min.	+ 0,300	

Versuch 18.

Die Lösung ist dieselbe wie bei Versuch 17. Temperatur ist aber 45°.

nach Stunden	Potential E_h in Volt	
0 Min.	+ 0,271	} kein Rühren der Lösung
30 Min.	+ 0,273	
1 Std. 10 Min.	+ 0,274	
1 Std. 50 Min.	+ 0,275	
2 Std. 10 Min.	+ 0,275	
2 Std. 30 Min.	+ 0,275	

Versuch 19.

 Lösung: 3,25-n-HCl, 0,33-n-As₂O₃.

Temperatur: 20°.

nach Stunden	Potential E_h in Volt	
0 Min.	+ 0,314	} kein Rühren der Lösung
10 Min.	+ 0,307	
50 Min.	+ 0,305	
1 Std. 20 Min.	+ 0,305	
1 Std. 50 Min.	+ 0,305	

Versuch 20.

Die Lösung blieb dieselbe wie bei Versuch 19. Temperatur etwa 45°.

nach Stunden	Potential E_h in Volt	Temperatur	
00 Min.	+ 0,286	45°	} kein Rühren der Lösung
1 Std. 00 Min.	+ 0,283	44°	
1 Std. 30 Min.	+ 0,283	46°	
2 Std. 30 Min.	+ 0,283	45°	

Für die Gleichwertigkeitspotentiale des Arsens ergaben sich daher folgende Werte:

Metall/Lösung	Temperatur	
	20°	45°
As/0,33-n-As ₂ O ₃ in 3-n-NaCl	+ 0,3 Volt	+ 0,275 Volt
As/0,33-n-As ₂ O ₃ in 3-n-HCl	+ 0,305 Volt	+ 0,283 Volt

Ergebnisse der Potentialbestimmungen.

Wie die Messungen zeigen, ist die Potentiallage der einzelnen Metalle in Chloridlösung völlig verschieden von der in Sulfat- oder Nitratlösung. Ausschlaggebend ist wohl allein die Bildung von Komplexsalzen der Schwermetallchloride mit Salzsäure und Kochsalz. Da in diesen Lösungen die Metallionenkonzentrationen sehr gering sind, so liegen die Potentiale auch erheblich niedriger als in Lösungen der Sulfate und Nitrate. Nur die Potentiale derjenigen Metalle, welche in den angewandten Chloridlösungen als einfache Salze vorkommen, stimmen mit den bekannten Normalpotentialen überein. Dieses Verhalten zeigt von den untersuchten Metallen allein Antimon und Arsen. Da die Messungen in 0,33fach normalen Lösungen von Antimonchlorid und Arsenigsäure ausgeführt wurden, so müssen die Normalpotentiale dieser Metalle nach der Nernstschen Formel nur um 6 Millivolt edler sein. Die folgenden Werte gelten bei 20°.

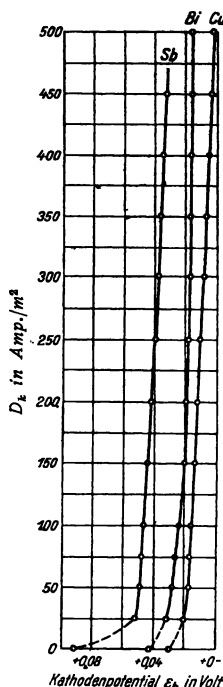


Abb. 17. Kathodische Stromdichtepotentialkurven von Sb, Bi und Cu in Salzsäure bei 45°.

Metall/Lösung	Normalpotential gefunden		Normalpotential ¹⁾ bekannt
	in 3-n-NaCl	in 3-n-HCl	
Sb/Sb'''	+ 0,137 Volt	+ 0,107 Volt	+ 0,1 Volt
As/As'''	+ 0,306 Volt	+ 0,311 Volt	+ 0,3 Volt

Die Werte stimmen also sehr gut miteinander überein. Bei 20° wurden für Kupfer, Wismut und Silber die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte ermittelt:

Metall/Lösung	Potential gefunden		Normalpotential
	in 3-n-NaCl	in 3-n-HCl	
Cu/0,33-n-CuCl	+ 0,09 Volt	+ 0,037 Volt	Cu/Cu + 0,52 Volt Cu/Cu'' + 0,34 Volt
Bi/0,33-n-BiCl ₃	+ 0,078 Volt	+ 0,039 Volt	Bi/Bi''' + 0,2 Volt
Ag/AgCl (gesättigt)	+ 0,192 Volt	+ 0,139 Volt	Ag/Ag' + 0,8 Volt

Da die Potentiale von Wismut, Antimon, Silber und Arsen gleich oder positiver als das des Kupfers sind, so ist es erklärlich, daß diese Metalle neben Kupfer an der Kathode abgeschieden bzw. auszementiert werden. Abb. 17 zeigt, wie dicht nebeneinander die Stromdichtepotentialkurven von Kupfer, Wismut und Antimon liegen.

Auffallenderweise liegen die Potentiale, die während der Elektrolyse in kochsalzhaltiger Lösung mit der Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$ bei 20° für Kupfer, Wismut und Antimon gemessen wurden derart, daß in diesem Falle das Kupfer edler ist als die beiden anderen Metalle.

Potential von	in 3-n-NaCl		in 3-n-HCl	
	20°	45°	20°	45°
Cu	+ 0,069 Volt	+ 0,064 Volt	+ 0,014 Volt	+ 0,016 Volt
Bi	+ 0,061 Volt	+ 0,065 Volt	+ 0,016 Volt	+ 0,024 Volt
Sb	+ 0,054 Volt	+ 0,075 Volt	+ 0,021 Volt	+ 0,048 Volt

¹⁾ Abegg, Auerbach, Luther: Messung elektromotorischer Kräfte.

VI. Die Abhängigkeit der Badspannung von der Stromdichte und Temperatur.

Die bei den Elektrolysen von Kupfer, Wismut, Antimon und Silber gemessenen Werte für die Badspannungen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Und zwar gelten die Zahlen für die Stromdichte $D_k = 100 \text{ Amp./m}^2$.

Elektrolyse von	Elektroden- abstand in cm	Badtemperatur	Badspannung in Volt
Cu	in 3-n-NaCl	5	19°
		5	46,5°
	in 3-n-HCl	5	22°
		5	46°
Bi	in 3-n-NaCl	6,5	20,5°
		6,5	45°
	in 3-n-HCl	6,5	21°
		6,5	47°
Sb	in 3-n-NaCl	5	20°
		5	45,5°
	in 3-n-HCl	5	20°
		5	47°
Ag	in 3-n-NaCl	5	18°
		5	46°
	in 3-n-HCl	5	18,5°
		5	47,5°

Wie ersichtlich ist, sind die Spannungen bei den Elektrolysen des Kupfers, Wismuts und Antimons einander ungefähr gleich. Infolge der besseren Leitfähigkeit

Die Kupferelektrolyse in verschiedenen Lösungen.

Lösung	Temperatur	Spannung in Volt bei Stromdichte D_k in Amp./m ²				Gelatinegehalt in %
		50	100	250	400	
NaCl . . .	20°	0,13	0,24	0,61	1,03	—
	45°	0,08	0,16	0,34	0,63	—
	90°	—	0,07	—	—	—
KCl . . .	20°	—	0,13	—	—	—
	45°	—	0,1	—	—	—
NH ₄ Cl . .	20°	—	0,16	—	—	—
	45°	—	0,1	—	—	—
CaCl ₂ . . .	20°	—	0,26	—	—	—
	45°	0,1	0,17	0,45—0,6	0,7	—
BaCl ₂ . . .	20°	—	0,22	—	—	—
	45°	—	0,17	—	—	—
MgCl ₂ . . .	20°	—	0,47	—	—	—
	45°	—	0,13—0,16	—	—	—
3-n-HCl . .	20°	—	0,1	—	—	—
	45°	—	0,07	—	—	—
6-n-HCl . .	20°	—	0,1	—	—	—
	45°	—	0,06	—	—	—
3-n-NaCl . .	20°	—	0,28	—	—	0,12
	22°	—	0,28	—	—	0,24
	45°	—	0,17	—	—	0,15
3-n-HCl . .	23°	—	0,14	—	—	0,15

der Salzsäure gegenüber einer gleich starken Kochsalzlösung sind die Spannungen bei der Elektrolyse in salzsauren Elektrolyten fast um die Hälfte niedriger. Bei größeren Anlagen bedeutet das immerhin eine gewaltige Energieersparnis. Die hohe Spannung bei der Silberelektrolyse wurde hervorgerufen durch die auf der Anode gebildete Silberchloridschicht. Interessant dürfte eine Übersicht sein, welche für die Kupferelektrolyse die Abhängigkeit der Badspannung von dem im Elektrolyten gelösten Chlorid wiedergibt. Danach ist die Spannung in Lösungen von Kochsalz, Calciumchlorid und Bariumchlorid ungefähr $2\frac{1}{2}$ mal so groß als in salzsauren Elektrolyten. In Magnesiumchloridlösung ist sie etwa 4 mal, in Kalium- und Ammoniumchloridlösungen nur $1\frac{1}{2}$ mal so hoch als in Salzsäure. Wegen Ersparnis an elektrischer Energie wird man daher im Großbetriebe die Elektrolyse in salzsauren Elektrolyten vorziehen, soweit nicht andere Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden müssen. Ein Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten verursacht eine geringe Erhöhung der Spannung.

Für die Feststellung, ob eine Elektrolyse bei höherer Stromdichte störungsfrei verläuft, ist es von Vorteil, die Stromdichtespannungskurve zu kennen. Während bei den Elektrolysen von Wismut und Antimon die Kurven gradlinig ansteigen, weisen sie wegen ihrer vielen Biegungen bei der Silberelektrolyse auf erhebliche Hemmungen hin. Während der Kupferelektrolyse tritt nur bei denjenigen Stromdichten eine erhöhte Steigerung der Spannung ein, in deren Bereich die Schicht auf der Anode beständig ist.

An der Hand der Stromdichtespannungskurve hat man jedenfalls ein Mittel, jegliche Abweichung vom normalen Verlauf der Elektrolyse sofort festzustellen.

Zusammenfassung.

Durch die zahlreichen Versuche wurde festgestellt, daß die Kupferelektrolyse in kupferchlorürhaltigem Elektrolyten sich sehr wesentlich von der in Kupfersulfatlösung unterscheidet. Die einzelnen Ergebnisse seien kurz angegeben:

1. Der Cuprogehalt des Elektrolyten wurde nach einer neu ausgearbeiteten Titrationmethode mittels Kaliumbromat bestimmt.

2. Die Kupferelektrolyse verlief ohne Störung, wenn die Kupferchlorürlösung vor Einwirkung der Luft geschützt wurde.

3. Die Löslichkeit von Kupferchlorür wurde in dreifach normalen Alkali- bzw. Erdalkalichloridlösungen ermittelt. Es zeigte sich, daß Kalium- und Ammoniumchlorid die Löslichkeit am stärksten erhöhen.

4. An der Kathode wurde das Kupfer aus Elektrolyten, die sich nur in der Art des zugesetzten Chlorids unterscheiden, stets knospig niedergeschlagen. Kristallform und Farbe des Kupfers waren abhängig von der Badtemperatur. Stromdichte und Elektrolytbewegung beeinflussten stark die Abscheidung. Durch Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten wurde der Niederschlag glatter.

5. Eine Kupferraffination war ohne weiteres nicht möglich, da die im Rohkupfer als Verunreinigungen auftretenden Metalle ein ganz anderes kathodisches Verhalten als bei der Elektrolyse in Kupfersulfatlösung zeigten. Die Erklärung brachten Messungen von Gleichgewichtspotentialen und Stromdichtepotentialkurven.

6. Während der Kupferelektrolyse bedeckte sich die Anode mit einer braunen Schicht, die verschwand, sobald im Elektrolyten Cupriionen entstanden.

7. Elektrolysen von Wismut und Antimon verliefen in Chloridlösung ohne Störungen.

8. Eine Silberelektrolyse war in kochsalz- bzw. salzsäurehaltigen Elektrolyten, die an Silberchlorid gesättigt waren, völlig undurchführbar.

9. Durch Verwendung einer salzsauren Kupferchlorürlösung trat eine erhebliche Verminderung der Badspannung ein.

Vorliegende Arbeit wurde als Dissertation zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs an der Technischen Hochschule Berlin eingereicht. Herrn Direktor Prof. V. Engelhardt bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet. Auch den Herren Dr. Hosenfeld und Dr. Illig, die in liebenswürdiger Weise meine Arbeit förderten, möchte ich meinen besten Dank aussprechen.

Die Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazons und ihre Verwendbarkeit für die chemische Analyse¹⁾.

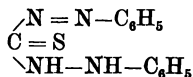
Von Hellmut Fischer.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie des Wernerwerkes der
Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

Unter der großen Anzahl von Reaktionen, die der analytischen Chemie dienstbar gemacht worden sind, nehmen diejenigen, die zur Entstehung einer komplexen Verbindung führen, eine besondere Stellung ein. Vermöge ihres von den normalen Ionenreaktionen meist ganz abweichenden Verhaltens, ihrer oft außerordentlich geringen Löslichkeit und der dadurch bedingten hohen Empfindlichkeit, und auch wegen ihrer oft intensiven Färbung, besitzen diese Verbindungen in besonders hohem Grade die Eigenschaften, die dem Analytiker für die exakte Ausführung seiner Analysen so erwünscht sind. Es sei in diesem Zusammenhange an die bekannten Komplexverbindungen des Dimethylglyoxims, α -Nitroso- β -Naphthols und auch des Cupferrons erinnert, die schon seit langem bei der Metallanalyse unentbehrlich geworden sind. Gerade in den letzten Jahren sind eine große Zahl von komplexen Verbindungen gefunden und auch analytisch verwertet worden, doch sind die Möglichkeiten für eine Auffindung und Auswertung solcher Körper noch längst nicht erschöpft; besonders das große Gebiet der organischen Chemie liegt der Forschung in dieser Beziehung noch ganz offen und dürfte dem Analytiker noch reichliches Material zur Verbesserung seiner Methoden bieten.

Das Diphenylthiocarbazon, dessen Reaktionen den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden, ist ein organischer Körper, der in außerordentlich hohem Maße die Fähigkeit besitzt, mit einer großen Reihe von Schwermetallen beständige Komplexverbindungen zu bilden. Seiner Zusammensetzung nach leitet es sich vom Thioharnstoff ab und besitzt folgende Strukturformel:



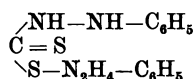
Die stark komplexe Natur seiner Metallverbindungen, auf die übrigens auch die in obiger Formel vorhandenen beiden Imidgruppen und die Nebenvalezen betätigenden Doppelbindungen der Azogruppe hindeuten, prägt sich aus in ihren lebhaften Färbungen, ihrer Unlöslichkeit in Wasser und ganz besonders in ihrer mehr oder minder

¹⁾ Vorliegende Abhandlung bildet einen Teil einer noch nicht abgeschlossenen umfangreicheren Arbeit und ist vom Verfasser der Öffentlichkeit übergeben worden, um sich ruhige Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

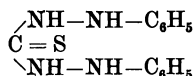
großen Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln, eine für Schwermetallverbindungen ganz abnorme Eigenschaft.

Die Literatur über diese Verbindungen ist sehr spärlich, sie ist auf einige Angaben Emil Fischers¹⁾ gelegentlich der Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften des von ihm entdeckten Diphenylthiocarbazon beschränkt.

Das für die unten beschriebenen Reaktionen verwendete Präparat wurde nach der von Emil Fischer beschriebenen Darstellungsweise hergestellt, die hier noch einmal kurz angegeben sei. Man geht bei der Darstellung des Körpers von Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff aus, die ziemlich lebhaft miteinander unter Bildung von phenylthiocarbazinsäurem Phenylhydrazin



reagieren. Das getrocknete Produkt wird durch Erhitzen auf 100 bis 110° unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Diphenylthiocarbazid



übergeführt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit heißer alkalischer Kalilauge behandelt wird. Hierbei vollzieht sich der Übergang in das Diphenylthiocarbazon, das sich aus der tiefroten alkalischen Lösung durch Ansäuern als blauschwarzer Niederschlag gewinnen läßt. Durch Lösen des getrockneten Produktes in Chloroform, Einengen der Lösung und Wiederausfällen durch Zusatz von Alkohol oder Petroläther, dessen Verwendung sich bei einigen mit dem Diphenylthiocarbazon angestellten Lösungsversuchen als zweckmäßiger herausstellte, erhält man den Farbstoff rein als kristallinisches dunkles Pulver.

Das so gewonnene Diphenylthiocarbazon ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; von Alkalien wird es mit blutroter Farbe gelöst. In organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löst es sich gut. Besonders leicht wird es von Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Lösungen zeigen meist einen eigenartigen Dichroismus, indem sie in dickeren Schichten grün, in dünneren rot erscheinen.

Das Diphenylthiocarbazon ist trocken aufbewahrt gut haltbar. Auch die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind verhältnismäßig beständig, dagegen halten sich die ammoniakalischen oder alkalischen Lösungen nur kurze Zeit und müssen für die später erwähnten Zwecke stets frisch bereitet werden. Beim Erhitzen auf eine Temperatur von über 100° zersetzt sich das Diphenylthiocarbazon unter Entwicklung eigentümlich riechender Dämpfe.

Auf die Fähigkeit des Diphenylthiocarbazon mit Metallen beständige salzartige Verbindungen einzugehen, weist bereits E. Fischer²⁾ in seiner Arbeit hin; so erwähnt er, daß das Diphenylthiocarbazon mit Alkali und Erdalkalisalzen dunkelrot gefärbte, in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildet und beschreibt auch das Verhalten von Diphenylthiocarbazon in alkalischer Lösung zu den Lösungen einiger Schwermetallsalze, so des Bleies, Silbers, Quecksilbers und Zinks. Mit diesen Metal-

¹⁾ Emil Fischer: Liebig's Ann. d. Chem. Bd. 190, S. 118; Bd. 212, S. 316.

²⁾ E. Fischer: loc. cit.

len setzt sich das Diphenylthiocarbazon zu roten bis violetten Verbindungen in Form von in Wasser unlöslichen Niederschlägen um, die sich z. T. ganz abweichend von den Alkali- und Erdalkaliverbindungen in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform und Schwefelkohlenstoff, lösen.

Dieses interessante Verhalten des Diphenylthiocarbazons wurde unter Zugrundelegung dieser Beobachtungen in vorliegender Arbeit eingehender studiert, neues Beobachtungsmaterial in bezug auf seine Reaktionsfähigkeit einer ganzen Reihe von Kationen gegenüber gesammelt und versucht, dieses Material für die Zwecke der qualitativen und z. T. auch der quantitativen Analyse auszuwerten.

Für die weiter unten beschriebenen Reaktionen wurde nach dem oben angegebenen Verfahren hergestelltes und sorgfältig gereinigtes Diphenylthiocarbazon in 3 proz. Lösungen von 2-n-Natronlauge oder 2-n-Ammoniak verwendet; die in Frage kommenden etwa 5 proz. Metallsalzlösungen wurden unter Verwendung reiner Präparate (pro analysi von Merck) hergestellt. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden in der Weise ausgeführt, daß zu der vorher, wenn angängig, ammoniakalisch oder alkalisch gemachten Metallsalzlösung einige Kubikzentimeter der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung des Diphenylthiocarbazons hinzugegeben wurden. Entstanden Niederschläge, so wurden diese filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Mit diesen getrockneten Substanzen wurden Löslichkeitsversuche mit Säuren, Laugen, organischen Lösungsmitteln u. dgl. angestellt. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Verwendete Metallsalzlösung	Verhalten gegen ammoniakal. oder alkal. Lösg. v. D.	Löslichkeit in H ₂ O	Löslichkeit in konz. NH ₃	Löslichkeit in 2-n-NaOH	Löslichkeit in 20proz. Essigs.	Löslichkeit in 1/n-HCl	Löslichkeit in Alkohol	Löslichkeit in Aceton	Löslichkeit in CHCl ₃ , CS ₂ usw.	Löslichkeit in Petrol-äther
Eisenchlorid . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumaluminiumalaun . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumchromalaun	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zinksulfat . . .	Nd. violettrot	unlös.	wenig l.	l.	unlös.	zersetzt	schwer l.	leicht l.	leicht l.	unlös.
Kadmiumchlorid . .	Nd. rotbraun	unlös.	wenig l.	unlös.	unlös.	zersetzt	schwer l.	schwer l.	leicht l.	unlös.
Kupfersulfat . .	Nd. schwarzbraun	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.	zersetzt	löslich	leicht l.	leicht l.	unlös.
Nickelsulfat . .	Nd. schwarzbraun	unlös.	wenig l.	unlös.	wenig l.	zersetzt	schwer l.	leicht l.	leicht l.	unlös.
Kobaltnitrat . .	Nd. braunrot	unlös.	wenig l.	unlös.	wenig l.	zersetzt	schwer l.	leicht l.	leicht l.	unlös.
Mangansulfat . .	Nd. braunrot	unlös.	wenig l.	unlös.	zersetzt	zersetzt	schwer l.	leicht l.	leicht l.	unlös.
Bleinitrat . . .	Nd. braunrot	unlös.	unlös.	in der Wärme l.	unlös.	zersetzt	schwer l.	schwer l.	leicht l.	unlös.
Merkuronitrat . .	Nd. violettrot	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.	zersetzt	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.
Mercurichlorid . .	Nd. ziegelrot	unlös.	wenig l.	unlös.	unlös.	zersetzt	schwer l.	schwer l.	schwer l.	unlös.
Silbernitrat . .	Nd. violettbraun	unlös.	wenig l.	unlös.	unlös.	allmähl. zersetzt	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.
Zinnchlorür . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Wie man aus der Tabelle ersieht, reagieren die Salze einer ganzen Reihe von Metallen mit dem Diphenylthiocarbazon unter Bildung von gefärbten Niederschlägen. Hiervon abweichend verhalten sich neben den Salzen der Alkalien und Erdalkalien auch die des dreiwertigen Aluminiums, Eisens und Chroms und des zweiwertigen Zinns, welche weder mit ammoniakalischer noch mit natronalkalischer Di-

phenylthiocarbazonlösung charakteristische Fällungen ergeben, die auf die Entstehung einer Verbindung mit dem Diphenylthiocarbazon hindeuten könnten.

Die mit Diphenylthiocarbazonlösung erzeugten Fällungen sind, wie die Tabelle zeigt, in Wasser sämtlich unlöslich, ebenso auch, mit Ausnahme des Mangans, in verdünnter Essigsäure. Bei Gegenwart von Mineralsäuren zersetzen sie sich sämtlich unter Abscheidung von freiem Diphenylthiocarbazon, welches in Säuren unlöslich ist. Bezeichnend für die stark komplexe Natur dieser Verbindungen ist die Tatsache, daß die Fällungen selbst in den ammoniakalischen Lösungen des Kupfers, Silbers, Zinks, Kadmiums, Nickels und Kobalts auf Zusätze des ammoniakalischen Diphenylthiocarbazon entstehen, obwohl doch die Schwermetalle in diesen Lösungen bereits als recht beständige komplexe Aminsalze vorliegen. Eine ganz charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen ist ferner ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Chloroform, ein Verhalten, das selbst bei der großen Zahl von komplexen Metallverbindungen nicht häufig vorkommt. Wie die Tabelle zeigt, lösen Chloroform und Schwefelkohlenstoff am besten, weniger leicht Aceton, schwer Alkohole und überhaupt nicht aliphatische Kohlenwasserstoffe. Eine bemerkenswerte Ausnahme in bezug auf die leichte Löslichkeit in Chloroform usw. machen die einwertigen Verbindungen des Quecksilbers, ferner die Salze des Silbers und des Goldes, welche in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Auch gegenüber Natronlauge verhalten sich einzelne Verbindungen voneinander abweichend. So lösen sich die Niederschläge des Zinks und Bleis in überschüssiger Natronlauge besonders beim Erwärmen der Lösung leicht auf, während sämtliche andere Niederschläge ungelöst bleiben. Durch die Anwesenheit von Tartrationen werden die Fällungen nicht gehindert, was ebenfalls ein Zeichen für die große Reaktionsfähigkeit des Diphenylthiocarbazon ist, da bekanntlich eine Reihe von Metallen, besonders Kupfer und Blei, gerade mit Tartraten sehr feste Komplexe bilden, wobei an die bekannte Löslichkeit des Bleisulfats in weinsauerm Ammonium erinnert sei. Anders dagegen verhalten sich die Metallverbindungen bei Gegenwart von Kaliumcyanid, welches bekanntlich mit fast allen Schwermetallen unter Bildung stärkster Komplexverbindungen reagiert. Versetzt man die neutralen Metallsalzlösungen mit Kaliumcyanid bis zur Wiederauflösung der zuerst entstandenen Fällungen und fügt nun die alkalische oder ammoniakalische Reagenzlösung hinzu, so entstehen keine Fällungen mehr. Die überaus festen Cyanidkomplexe werden also durch die Einwirkung des Diphenylthiocarbazon nicht gesprengt. Das Blei macht von den oben untersuchten Metallen allein eine Ausnahme, denn seine Ausfällung als roter Niederschlag wird bei Gegenwart selbst eines größeren Überschusses von Cyankalium nicht behindert. Auf diese Weise gelangt man hier zu einer für Blei charakteristischen Reaktion, welche sich vielleicht für einen analytischen Nachweis von Blei neben anderen Metallen verwenden ließe¹⁾.

Aus obigen Versuchen wird man bereits erkennen können, daß es sich wohl verlohnt, diese mannigfachen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Diphenylthiocarbazon wie auch in Farbe, Löslichkeit und Beständigkeit seiner Metallverbindungen für die Zwecke analytischer Nachweise und Trennungen auszuwerten.

¹⁾ Diesbezügliche Untersuchungen, deren Resultate in einem späteren Aufsatz veröffentlicht werden, sind z. Z. im Gange.

Hochempfindlicher Nachweis des Zinks.

Die Tatsache, daß die Zinkverbindung sich in organischen Lösungsmitteln mit Leichtigkeit auflöst und diesen Lösungen eine lebhaft, recht beständige Purpurrotfärbung erteilt, konnte mit bestem Erfolge für die Ausarbeitung einer neuen Methode zum Nachweise des Zinks verwendet werden. Hierzu trug in der Hauptsache eine bei zahlreichen Versuchen wiederholt gemachte Beobachtung bei, daß nämlich beim Schütteln einer Lösung des Diphenylthiocarbazon in Schwefelkohlenstoff oder anderen organischen Solventien mit einer neutralen wässrigen Zinksalzlösung die intensiv grüne Farbe des organischen Lösungsmittels sofort in lebhaftes Purpurrot umschlug. Das im Schwefelkohlenstoff gelöste Diphenylthiocarbazon reagiert also beim Schütteln sofort mit den Zinkionen, und zwar quantitativ, wobei die gebildete Zinkverbindung gleichzeitig vom organischen Lösungsmittel vermöge ihrer leichten Löslichkeit darin und ihrer absoluten Unlöslichkeit in Wasser aufgenommen wird. Es empfiehlt sich die Verwendung von Schwefelkohlenstoff für diese Reaktion, abgesehen von seinem leichten Aufnahmevermögen für die Zinkverbindung, auch noch aus dem Grunde, weil sich in ihm das Diphenylthiocarbazon bei beliebiger Verdünnung ausschließlich mit grüner Farbe löst, während es, wie erwähnt, anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, bei konzentrierteren Lösungen eine grüne, bei stärkerer Verdünnung jedoch eine rote Färbung erteilt. Gerade infolge der Grünfärbung des Schwefelkohlenstoffs auch bei großer Verdünnung läßt sich der Umschlag nach Purpurrot besonders scharf erkennen. Man verwendet für die Reaktion am besten äußerst verdünnte Lösungen von Diphenylthiocarbazon, die im Reagenzglas durchsichtig sind und lebhaft grün erscheinen.

Die Reaktion zeichnet sich durch außerordentliche Empfindlichkeit aus. Es gelingt mit ihrer Hilfe, bequem noch Bruchteile eines μg Zink im Kubikzentimeter nachzuweisen, bei welchen Mengen der übliche Nachweis mit Hilfe des Zinksulfids längst versagt! Bei Anwendung von einem Kubikzentimeter einer obigen, äußerst verdünnten Schwefelkohlenstofflösung erhält man auch in diesem Falle lebhaft Rotfärbung, da die nur spurenweise vorhandenen Zinkionen gegenüber den zur Reaktion gebrachten minimalen Mengen von Diphenylthiocarbazon immerhin noch im Überschuß vorhanden sind und das Diphenylthiocarbazon bei der Reaktion quantitativ verbrauchen. Die Lösungen des Diphenylthiocarbazon in Schwefelkohlenstoff wie auch die entstandene Lösung der Zinkverbindung sind wochenlang ohne Veränderung haltbar. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt die Reaktion nicht ein; saure Lösungen werden vorher zweckmäßig mit Ammoniak oder verdünnter Sodalösung neutralisiert. Verdünnte Essigsäure stört nicht, doch wird die Empfindlichkeit durch ihre Anwesenheit etwas herabgesetzt. Auch bei Gegenwart eines geringen Überschusses von Ammoniak oder auch von Natronlauge läßt sich die Reaktion ausführen. Verhindert wird sie jedoch, wenn ein Überschuß von Cyankalium zugegen ist, dagegen stören andere Komplexsalzbilder, wie z. B. Citrate, Tartrate oder Oxalate, nicht.

Nachweis von Zink bei Gegenwart anderer Metalle.

Der Nachweis des Zinks läßt sich in obiger Ausführung direkt neben einer großen Zahl anderer Metalle ausführen. Die Reaktion wird nicht beeinflusst durch die Gegenwart von Ammonium- oder Alkalisalzen, Salzen der Erdalkalien, der drei-

wertigen seltenen Erden, des Aluminiums, Eisens, Chroms, Nickels, Kobalts und Kadmiums. Zwar geben die drei zuletzt angeführten Elemente beim Schütteln mit der Schwefelkohlenstofflösung ebenfalls rote, verschieden nuancierte Farbumschläge, jedoch tritt bei Gegenwart von Zn^{++} neben diesen Kationen, auch wenn letztere im Überschuß vorhanden sind, keine Mischfarbe, sondern nur die purpurrote Zinkfärbung auf. Das Zink wird demnach gegenüber dem Kobalt, Nickel und Kadmium vom Diphenylthiocarbazon bevorzugt. Daß es sich beim Nachweis von Zink in derartigen Gemischen tatsächlich um die positive Zinkreaktion handelt, beweist ein Vergleich des Farbtons eines zinkhaltigen Gemisches mit dem von einer reinen Zinklösung hervorgerufenen Ton sowie mit den Farbtönen der Färbungen, die beim Schütteln einer reinen Nickel- oder Kobalt- oder Kadmiumsalzlösung bei Verwendung der gleichkonzentrierten Reagenzlösung auftreten. Es zeigt sich in der Tat eine Übereinstimmung im Farbton beim Gemisch mit der purpurroten Farbe bei der reinen Zinklösung, während der Schwefelkohlenstoff bei der Nickelsalzlösung eine blautichig-karminrote, bei der Kobaltsalzlösung eine generalstabsrote und bei der Kadmiumlösung eine erdbeerrote Färbung erhält. Da, wie schon oben erwähnt, die angewandte Reagenzlösung nur Spuren von Diphenylthiocarbazon enthält, so muß man auch noch bei sehr kleinen Mengen Zink infolge des quantitativen Verbrauchs des Diphenylthiocarbazon immer denselben Farbton und dieselbe Farbintensität wie bei der Vergleichslösung erhalten.

Mangan gibt eine dem Zink ähnliche Reaktion, jedoch mit dem Unterschiede, daß Mangan bei Zusatz von Kobaltsalzlösung gegenüber dieser von Diphenylthiocarbazon nicht bevorzugt wird, sondern daß sich in diesem Falle einzig und allein das Kobalt durch seine dunkelrote Färbung anzeigt. Blei gibt zwar nicht genau dieselbe Rotfärbung wie Zink, sondern eine mehr erdbeerfarbene wie Kadmium; der Zweifel, ob man es mit einer Zink- oder einer Bleireaktion zu tun hat, wird gleichfalls sofort beseitigt, wenn man der zu untersuchenden Lösung etwas Kobaltsalz zusetzt und nun schüttelt. Bei Anwesenheit von Blei und Abwesenheit von Zink tritt die Kobaltreaktion ein, Blei verhält sich also wie Mangan. Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Zinn- und Wismutsalze müssen bei Ausführung des Zinknachweises vorher entfernt werden, da sie die Zinkreaktion stören; es bilden sich bei ihrer Gegenwart die ihnen eigentümlichen Braun- bzw. Violettfärbungen.

Die Ausführung des Zinknachweises gestaltet sich am besten folgendermaßen:

Von der annähernd neutralisierten, auf Zink zu prüfenden Lösung werden 5 bis 10 ccm entnommen und im Reagenzglas mit 1 bis 2 ccm einer sehr verdünnten Lösung des Diphenylthiocarbazon in Schwefelkohlenstoff kräftig geschüttelt. Tritt Rotfärbung ein, so vergleicht man diese mit der Färbung, die durch Schütteln einer reinen Zinksalzlösung mit der gleichen Schwefelkohlenstofflösung hervorgerufen wird. Ist der Farbton der gleiche, so können nur Zink oder Mangan in der zu prüfenden Lösung vorhanden sein. Um auch dieses zu entscheiden, wird zu einer zweiten Probe der auf Zinkgehalt zu prüfenden Lösung etwas verdünnte Kobaltnitratlösung hinzugegeben und wieder die Schüttelreaktion ausgeführt. Nur wenn auch in diesem Falle erneut die purpurne Farbe des Zinks auftritt, ist dessen Anwesenheit nachgewiesen.

Handelt es sich bei dem Nachweis nicht gerade um die Auffindung von Spuren von Zink, so führt ein etwas anderer Weg gleichfalls zum Ziel, der sich auch bei Gegenwart von Kupfer, Silber und Quecksilber, sowie den obengenannten Metallen mit Ausnahme von Blei ausführen läßt. Dieser Nachweis beruht auf der bereits erwähnten

Unlöslichkeit der Verbindungen genannter Metalle in einem Überschuß von Natronlauge einerseits und der leichten Löslichkeit des Zinkniederschlages in dieser Lauge andererseits.

Man führt den Nachweis zweckmäßig in folgender Weise aus: Zu der auf Zinkgehalt zu prüfenden Lösung, die vorher annähernd neutralisiert worden ist, wird etwa 5proz. Lösung von Diphenylthiocarbazon in 2-n-Natronlauge im Überschuß zugegeben und noch etwa das halbe Volumen 2-n-Natronlauge hinzugefügt. Der evtl. entstehende, oftmals sehr feine Niederschlag wird am besten in einem Ultrafiltriertiegel nach Bechhold-König abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Natronlauge und zum Schluß mit Wasser gewaschen. Das Filtrat, in dem sich das gesuchte Zink befinden muß, wird zunächst mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, wobei das Zink mitsamt dem überschüssigen Diphenylthiocarbazon ausfällt. Hierauf fügt man konzentriertes Ammoniak im Überschuß hinzu, wodurch das freie Diphenylthiocarbazon in Lösung geht und das etwa vorhandene Zink als roter Niederschlag zurückbleibt. Will man ganz sicher gehen, so kann man diesen Niederschlag filtrieren, mit Wasser waschen, eine geringe Probe desselben im Wasser verteilen und mit etwas Schwefelkohlenstoff schütteln. Die Färbung desselben muß alsdann das Zink anzeigen.

Hochempfindlicher Nachweis des Kupfers.

Schüttelt man eine annähernd neutrale Kupfersalzlösung mit der sehr verdünnten Lösung des Diphenylthiocarbazons, so schlägt die grüne Farbe des Schwefelkohlenstoffs sogleich in braun um. Diese Färbung ist für Kupfer charakteristisch, da von den untersuchten Schwermetallen keines eine ähnliche braune Farbreaktion gibt. Wie die Zinkreaktion, so besitzt auch diese eine sehr hohe Empfindlichkeit: es können mit ihrer Hilfe noch bequem 0,5 μg Kupfer pro ccm nachgewiesen werden, womit sie die gebräuchlichen Reaktionen auf Kupfer an Empfindlichkeit erheblich übertreffen dürfte. Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist es auch, daß sie sich bequem und ohne an Empfindlichkeit einzubüßen, bei Anwesenheit einer großen Reihe von Metallen ausführen läßt, die sonst bei Benutzung anderer Nachweismethoden des Kupfers erst vorher entfernt werden müssen. Es stören hier weder Alkalisalze noch Salze der Erdalkalien, der dreiwertigen seltenen Erden, des Eisens, Chroms, Aluminiums, Nickels, Kobalts, Zinks, Kadmiums, Mangans und Bleis. Hindernd wirken hierbei nur Quecksilber, die Edelmetalle sowie Zinn und Antimon. Wie beim Zink verhindern auch hier Mineralsäuren die Reaktion. Bei Anwesenheit von viel Essigsäure verwandelt sich das Braun in weniger charakteristisches Rot oder Gelb. Geringer Überschuß von Ammoniak verhindert die Ausführung des Nachweises nicht. Selbst das Vorhandensein von Tartraten, mit denen Kupfer die bekannte blaue Komplexverbindung gibt, beeinflusst die Reaktion nicht; sie unterbleibt dagegen analog wie beim Zink bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumcyanid. Im übrigen ist die Ausführung des Nachweises dieselbe wie sie in der Vorschrift beim Zink angegeben wurde.

Empfindlicher Nachweis des Quecksilbers.

Auch Quecksilbersalzlösungen liefern beim Schütteln mit der Reagenzlösung charakteristische Farbumschläge, die zu einem Nachweise verwendet werden können.

Sowohl das einwertige wie das zweiwertige Quecksilber erteilen dem Schwefelkohlenstoff in neutraler Lösung eine prächtig violette Färbung; bei Anwesenheit geringer Mengen Metall sowie auch in schwachessigsaurer Lösung erhält man eine orangerote Färbung. Beide Reaktionen sind ebenfalls außerordentlich scharf, und zwar ist ihre Empfindlichkeit von derselben Größenordnung wie die der Zink- und der Kupferreaktion. In Analogie mit den anderen Reaktionen stören Mineralsäuren den Nachweis; bei Gegenwart von viel Essigsäure ergeben sich bei beiden Quecksilbersalzen wenig charakteristische Gelbfärbungen, weshalb auch dieser Nachweis zweckmäßig in neutraler Lösung ausgeführt wird. Das Quecksilber läßt sich bei dieser Form der Ausführung neben fast allen Metallen selbst Kupfer nachweisen; nur die Edelmetalle sowie auch Zinn, Antimon und Wismut müssen vorher entfernt werden. Bei Gegenwart von Kaliumcyanid unterbleibt die Reaktion analog den vorher beschriebenen. Will man bei der Feststellung, ob die zu untersuchende Lösung tatsächlich Quecksilber enthält, ganz sicher gehen, so fügt man einige Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu und wiederholt die Schüttelreaktion. Bei Abwesenheit von Quecksilber und den Metallen, die den Nachweis stören, tritt dann sogleich die braune Kupferreaktion ein, während bei Vorhandensein von Quecksilber dieses unbehindert von der Gegenwart des Kupfers die ihm eigentümliche Reaktion gibt.

Empfindlicher Nachweis des Bleis.

Der Nachweis von Bleisalzen in der Analyse kann gleichfalls mit Hilfe der Schüttelmethode erbracht werden, doch ist er, da eine größere Anzahl von Schwermetallen stört, bei einer der obigen Reaktionen analogen Ausführungsweise nicht so allgemein anwendbar. Bleisalzlösungen rufen in der Schwefelkohlenstofflösung beim Schütteln eine erdbeerrote Färbung hervor, die auch bei Gegenwart geringster Mengen Blei auftritt. Der Nachweis läßt sich in dieser Form direkt bei Gegenwart der Salze der Alkalien, Erdalkalien, seltenen Erden, des dreiwertigen Eisens, Aluminiums und Chroms ausführen; andere Metalle wie Zink, Nickel, Kupfer usw. werden dagegen beim Schütteln mit der Reagenzlösung vom Diphenylthiocarbazon bevorzugt und verhindern auf diese Weise die Reaktion. Für das Verhalten der Reaktion bei Gegenwart von Säuren und Alkalien sowie für die praktische Ausführung derselben gilt das beim Zink und Kupfer Gesagte. Auch das Vorhandensein von Tartrat beeinträchtigt die Reaktion nicht. Vom Kadmium, welches dieselbe erdbeerfarbene Reaktion gibt, unterscheidet sich das Blei dadurch, daß es bei Zugabe von etwas Kobaltsalzlösung nicht reagiert, sondern, daß statt dessen die dunkelrote Farbe der Kobaltreaktion auftritt, während die Kadmiumreaktion durch Anwesenheit von Kobalt nicht beeinflußt wird.

Weit günstiger gestalten sich die Bedingungen für den Bleinachweis speziell neben anderen Schwermetallen, wenn man ihn bei Gegenwart von Kaliumcyanid ausführt. Wie wir bereits oben gesehen haben, ergeben die Bleisalze zum Unterschiede von anderen Schwermetallen, selbst bei Gegenwart eines großen Überschusses von Cyankalium mit der alkalischen Diphenylthiocarbazonlösung die normale rote Färbung. Ganz analog tritt nun auch die Schüttelreaktion ungehindert von der Gegenwart des Cyankaliums ein. Weder Quecksilber- noch Silber-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Kadmiumsalze stören hierbei, ebenso auch nicht die bei der einfachen Schüttelmethode angeführten Salze, abgesehen von Zinn-, Antimon- und Wismut-

salzen, so daß es auf diese Weise gelingt, den Nachweis auszuführen, ohne erst vorher die Metalle abtrennen zu müssen, welche bei der Ausführung der üblichen Bleireaktionen hinderlich sind. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt etwa $15 \mu\text{g}$ Blei pro ccm.

Der Nachweis wird einfach in der Weise ausgeführt, daß man zu einer Probe der zu prüfenden vorher neutralisierten Lösung soviel Kaliumcyanidlösung hinzufügt, bis der entstandene Niederschlag klar gelöst worden ist. Hierauf setzt man in der üblichen Weise die Schwefelkohlenstofflösung hinzu und schüttelt kräftig durch. Die Reaktion tritt bei Anwesenheit von Blei augenblicklich ein.

Empfindlicher Nachweis des Kadmiums.

Wie bereits erwähnt, bewirken Kadmiumsalze beim Schütteln mit der Reagenzlösung einen dem Blei ähnlichen Umschlag nach erdbeerrot. Diese ebenfalls hochempfindliche Reaktion läßt direkt sich neben den Leichtmetallen wie auch neben Mangan, Nickel und Kobalt bequem ausführen. Zink dagegen, die Edelmetalle sowie auch Zinn, Antimon und Wismut beeinträchtigen die Reaktion. Die Unterscheidung des Kadmiums vom Blei ist bereits oben beim Bleinachweis angeführt. Im übrigen gelten auch hier alle früher angegebenen Arbeitsbedingungen. Kaliumcyanid verhindert die Reaktion analog dem Zink und Kupfer.

Empfindlicher Nachweis des Kobalts.

Auch für einen Nachweis des Kobalts eignet sich die Schüttelreaktion sehr gut. Kobalt ruft beim Schütteln mit dem Reagens eine dunkelrote Färbung hervor, die gleichfalls auch bei den geringsten Mengen dieses Kations auftritt¹⁾. Die Reaktion ist besonders aus dem Grunde vorteilhaft, weil sie auch bei Gegenwart beliebiger Mengen Nickel vor sich geht, dessen unzertrennlicher Begleiter das Kobalt ja meist ist. Nickel liefert mit dem Reagens eine blautichig karminrote Färbung, die vom Kobalt gut zu unterscheiden ist. Sobald auch nur geringe Mengen Kobalt neben dem Nickel vorhanden sind, wird die dem Nickel eigentümliche Farbe durch die des Kobalts verdrängt. Der Nachweis ist ausführbar auch neben Mangan und Blei. Die meisten anderen Schwermetalle stören hingegen die Reaktion. Für das Arbeiten in saurer oder alkalischer Lösung gilt auch hier das bei den anderen Nachweisen Erwähnte.

Die hier angeführten neuen Nachweismethoden zeigen deutlich, wie verschiedenartig die Reaktionsfähigkeit des Diphenylthiocarbazon sich gegenüber den einzelnen Metallen auswirkt. Am festesten scheinen Silber und Quecksilber vom Diphenylthiocarbazon gebunden zu werden. Die Reaktionsfähigkeit nimmt dann ab vom Kupfer über das Zink, Kadmium, Kobalt bis zum Blei.

Erst durch diese interessanten Abstufungen in der Reaktionsfähigkeit wird eine auch den analytischen Anforderungen entsprechende Unterscheidung der einzelnen Metalle möglich. Zur besseren Übersicht seien hier noch einmal die oben angegebenen, mit den annähernd neutralen Lösungen der Schwermetalle angeführten Schüttelreaktionen in einer Tabelle zusammengefaßt, wobei die Metalle zugleich nach ihrer Reaktionsfähigkeit mit dem Reagenz geordnet sind:

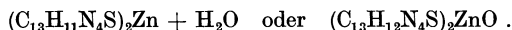
¹⁾ Für die Versuche mit Kobalt wurden garantiert nickelfreie Kobaltsalze puriss. der Firma Merck benutzt. Für die Vergleiche mit Nickel dienten desgleichen kobaltfreie Nickelsalze.

Tabelle 2.

Kation	Farbe des Schwefelkohlenstoffs	Kation	Farbe des Schwefelkohlenstoffs
Ag ⁺	violett	Cd ⁺⁺	erdbeerrot
Hg ⁺	rotviolett	Co ⁺⁺	generalstabsrot
Hg ⁺⁺	rotviolett	Ni ⁺⁺	blautichig-karminrot
Cu ⁺⁺	braun	Pb ⁺⁺	erdbeerrot
Zn ⁺⁺	purpurrot	Mn ⁺⁺	purpurrot

Quantitative Bestimmung des Zinks.

Von den zahlreichen Metallverbindungen des Diphenylthiocarbazons ist von E. Fischer¹⁾ nur die Zinkverbindung eingehender untersucht worden. E. Fischer stellte dieses Salz rein dar, durch Ausfällen aus der mit Diphenylthiocarbazon versetzten alkalischen Zinksalzlösung auf Zusatz von Essigsäure, Auflösen des Niederschlages in warmem Chloroform und Wiederausfällen durch Zugabe von Alkohol zur eingeeengten Chloroformlösung, wobei sich der Körper in feinen roten Kristallen abscheidet. Für die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergibt sich nach E. Fischer die Formel



Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur beständig, beim Erhitzen über 100° zersetzt sie sich unter Entwicklung eigentümlich riechender Dämpfe. Bei starkem Glühen geht die Substanz unter Verbrennung der organischen Bestandteile in Zinkoxyd über. Ihr Verhalten gegen Säuren und Basen sowie gegen organische Lösungsmittel ist aus der auf S. 160 befindlichen Tabelle ersichtlich. Wegen ihrer vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnter Essigsäure und ihrer leichten Überführbarkeit in Zinkoxyd durch Glühen schien diese Verbindung in besonderem Maße für die quantitative Bestimmung des Zinks geeignet. Ein diesbezüglicher Versuch erschien deshalb und auch aus dem Grunde lohnend, weil die übliche exakte Methode der quantitativen Zinkbestimmung als Zinksulfid recht umständlich und zeitraubend ist und andererseits die gute Resultate liefernde elektrolytische Methode nach Spitzer²⁾ nicht in allen Fällen anwendbar ist, so daß man es speziell in technischen Betrieben bei der Analyse von Legierungen vorzieht, das Zink entweder nach den weniger genauen maßanalytischen Verfahren oder aber aus der Differenz zu bestimmen.

Es wurde daher untersucht, ob das Zink durch Ausfällung aus einer neutralen oder essigsäuren Zinksalzlösung von bekanntem Gehalt durch Zusatz einer geeigneten Lösung von Diphenylthiocarbazon tatsächlich quantitativ zu entfernen. Als geeignetes Lösungsmittel für Diphenylthiocarbazon kam nur Alkalilauge oder Ammoniak in Betracht, da Eisessig und andere mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel zu wenig Diphenylthiocarbazon aufnehmen. Es wurden 3proz. Lösungen von Diphenylthiocarbazon mit 2-n-Natronlauge bzw. mit etwa 10proz. Ammoniak verwendet, die vor jedem Versuch frisch bereitet wurden, da sie sich, wie bereits oben erwähnt, bei längerem Stehen zersetzen. Die für die Bestimmungen benutzte Zinksalzlösung enthielt reines Zinksulfat pro analysi von Merck. Der Zinkgehalt dieser Lösung wurde durch Eindampfen derselben in einer Platinschale, Verglühen des trockenen Zinksulfats zu Zinkoxyd und Wägen als solches bestimmt.

Die Zinkbestimmungen mit Hilfe des Diphenylthiocarbazons, wie sie auf Grund zahlreicher Versuche ausgearbeitet worden sind, werden in der Weise ausgeführt,

¹⁾ E. Fischer: loc. cit.²⁾ F. Spitzer: Z. Elektrochemie Bd. 11, S. 401. 1905.

daß zu der Zinksalzlösung, welche auf 100 ccm etwa 25 ccm Eisessig enthält, soviel ammoniakalische Reagenzlösung in der Kälte hinzugefügt wird, bis der zunächst ausfallende rote Zinkniederschlag sich durch Ausscheidung von überschüssigem Diphenylthiocarbazon dunkel färbt. Der Essigsäuregehalt der Lösung ist zweckmäßig so gewählt, daß die Lösung auch nach Zusatz der ammoniakalischen Reagenzlösung noch essigsauer bleibt, weil sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß der Niederschlag bei Gegenwart von Ammoniak in weniger gut filtrierbarer Form ausfällt, während ein Gehalt an überschüssiger Natronlauge wegen der Löslichkeit der Zinkverbindung darin überhaupt zu vermeiden ist. Die entstandenen Fällungen werden in der Kälte filtriert und mehrmals mit 15 proz. Essigsäure und zum Schluß mit verdünnter Ammoniumnitratlösung gewaschen. Die Niederschläge erweisen sich als sehr gut filtrierbar, eine Tatsache, die gegenüber dem sehr leicht kolloidal durchs Filter gehenden Zinksulfid von großem Vorteil ist. Die ausgewaschenen Niederschläge werden samt Filter in einem gewogenen Porzellantiegel bei etwa 120° getrocknet und dann auf dem Teclubrenner zunächst schwach erhitzt, um die bei der Zersetzung entstehenden Gase allmählich entweichen zu lassen, die Hitze darauf bei schräger Lage des Tiegels zu schwacher Rotglut gesteigert und erst, wenn alle Kohlenpartikelchen restlos verbrannt sind, stärker bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Bei einer derartigen Ausführungsweise zeigt sich in der Tat, daß das Zink mit Hilfe dieser Verbindung quantitativ zu bestimmen ist. Nachstehend seien einige Resultate, die auf diesem Wege unter Verwendung von ammoniakalischer Reagenzlösung erhalten wurden, angegeben:

Tabelle 3.

Angewandt	Gefunden	Fehler
0,0319 g Zn	0,0321 g Zn	+ 0,0002 g
0,0088 g Zn	0,0087 g Zn	— 0,0001 g
0,0633 g Zn	0,0634 g Zn	+ 0,0001 g
0,0264 g Zn	0,0263 g Zn	— 0,0001 g

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Ergebnisse recht befriedigend; die Anwendung der Methode empfiehlt sich besonders bei Anwesenheit von Zink in kleinen Mengen, da die Zinkfällung sehr voluminös ist und daher die durch Anhaften an Glaswand und Glasstab und beim Filtrieren verursachten, niemals vollkommen zu vermeidenden Verluste, die aber bei Bestimmung von geringen Substanzmengen schon ins Gewicht fallen könnten, hier weniger ausmachen.

Die Versuche, bei welchen natronalkalische Reagenzlösung statt der ammoniakalischen verwendet wurde, lieferten etwas zu hohe Resultate, ein Zeichen, daß etwas Alkali von dem voluminösen Niederschlag absorbiert wird, welches sich auch durch längeres Auswaschen schlecht entfernen läßt. Aus diesem Grunde ist es ratsam, nur ammoniakalische Reagenzlösung zu verwenden.

Quantitative Trennung des Zinks vom Mangan.

Bereits oben ist erwähnt worden, daß die mit dem alkalischen Reagenz erzeugte Manganfällung sich bei Zusatz von verdünnter Essigsäure unter Abscheidung von reinem Diphenylthiocarbazon zersetzt. Es lag daher nahe, auf Grund dieser Beobachtung eine quantitative Trennung des Zinks vom Mangan zu versuchen, zumal im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, daß die Zinkverbindung bei Gegenwart von verdünnter Essigsäure quantitativ ausfällt. Auch diesen Versuchen war, wie weiter unten gezeigt wird, der gewünschte Erfolg beschieden.

Auf Grund mehrfacher Versuche wurde folgende Arbeitsweise festgestellt:

Es werden in einem Becherglas 100 ccm der annähernd neutralen, Zink und Mangan enthaltenden Lösung unter gutem Umrühren etwa 30 ccm Eisessig gegeben; der Gehalt der Lösung an Zink beträgt zweckmäßig nicht mehr als 0,05 g Zink auf 100 ccm Lösung. Zu einer derartigen Lösung fügt man in analoger Weise wie bei der vorher beschriebenen Zinkbestimmung ammoniakalische Reagenzlösung hinzu, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit etwa 100 ccm 15 proz. Essigsäure und zum Schluß mehrmals mit ein wenig verdünnter Ammoniumnitratlösung nach. Die weitere Behandlung des Niederschlages gestaltet sich genau so wie vorher bei der Zinkbestimmung angegeben wurde.

Das im Filtrat befindliche Mangan läßt sich nach der bewährten Phosphatmethode¹⁾ bequem als Manganammoniumphosphat fällen und als Pyrophosphat bestimmen.

Auf diese Weise wurde eine Reihe von Trennungen des Zinks vom Mangan aus Lösungen, die nebeneinander Zink- und Manganosalze enthielten, ausgeführt. Verwendet wurde hierfür wieder reinstes Zinksulfat pro analysi und dito Manganosulfat pro analysi von Merck. Der Gehalt der Zinksulfatlösung wurde analog wie vorher festgestellt, der der Manganosalzlösung durch Fällung des Mangans als Manganammoniumphosphat und Wägung als Pyrophosphat. In der folgenden Tabelle seien einige Ergebnisse, die mit der obenerwähnten Methode erhalten wurden, angeführt:

Tabelle 4.

Angewandt	Gefunden	Fehler	Verhältnis von Zn zu Mn
0,0088 g Zn 0,0198 g Mn	0,0091 g Zn 0,0193 g Mn	+ 0,0003 g	ca. 1 : 2,3
0,0442 g Zn 0,0038 g Mn	0,0446 g Zn 0,0036 g Mn	+ 0,0004 g	ca. 1 : 0,08
0,0088 g Zn 0,0078 g Mn	0,0090 g Zn 0,0076 g Mn	+ 0,0002 g	ca. 1 : 0,9
0,0088 g Zn 0,0236 g Mn	0,0085 g Zn 0,0235 g Mn	— 0,0003 g	ca. 1 : 2,7
0,0088 g Zn 0,1403 g Mn	0,0088 g Zn 0,1402 g Mn	± 0,0000 g	ca. 1 : 16,4

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß man das Zink auch bei Gegenwart von verschiedenen Mengen Mangan bequem und mit befriedigender Genauigkeit bestimmen kann, wobei diese Methode den Vorteil einer schnellen Arbeitsweise besitzt, was bei den sonst gebräuchlichen Verfahren nach Smith und Brunner²⁾ oder Zimmermann³⁾ bei der Neigung des zur Trennung benutzten Zinksulfids, leicht kolloidal in Lösung zu gehen, nur schwierig erreicht werden kann.

Die im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen mit Deutlichkeit erkennen, welcher vielseitigen Anwendung die Reaktionen des Diphenylthiocarbazons auf dem Gebiete der qualitativen und auch der quantitativen Analyse fähig sind. Es ist daher zu hoffen, daß auch die Weiterarbeit an diesem Gegenstand, über die in einem späteren Aufsatz berichtet werden soll, noch einige analytisch wertvolle Re-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 18, S. 339. 1898.

²⁾ L. Smith u. L. Brunner: Chem. Zentralblatt 1895, 26.

³⁾ Cl. Zimmermann: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 199, S. 3. 1879; Bd. 204, S. 226. 1880.

sultate zeitigen wird. Es werden analog dem Zinksalz noch eine Reihe anderer Schwermetallverbindungen auf ihre Eignung zu quantitativen Bestimmungen untersucht werden, desgleichen werden auch Versuche zu einer kolorimetrischen Auswertung der obenerwähnten Farbreaktionen in Angriff genommen werden. Untersuchungen über die Konstitution dieser interessanten Komplexverbindungen sowie auch das Studium der Reaktionen des Diphenylthiocarbazons mit den selteneren Metallen dürften nicht weniger lohnend sein und werden ebenfalls einen Teil der folgenden Arbeit ausfüllen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionsfähigkeit des Diphenylthiocarbazons gegenüber einer Reihe von Metallen, insbesondere von Schwermetallen studiert und die gefundenen Reaktionen zu neuen sehr empfindlichen Nachweisen des Zinks, Kupfers, Quecksilbers, Bleis, Kadmiums und Kobalts verwendet. Desgleichen wurde unter Benutzung der bei den Reaktionen gemachten Beobachtungen eine quantitative Bestimmung des Zinks und eine quantitative Trennung des Zinks vom Mangan ausgearbeitet.

Das Verhalten aliphatischer Aminbasen und einiger zyklischen basischen Stickstoffkerne zu Metallsalzlösungen.

Von Emil J. Fischer.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

Von den zahlreich existierenden organischen Aminbasen haben die der aliphatischen Reihe angehörigen niedrigeren Glieder bereits seit ihrer Entdeckung, besonders das Methylamin (1849 durch Wurtz), das Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin (1850 durch A. W. von Hofmann) u. a. öfters das Interesse des Analytikers auf sich gelenkt, da sie als Substitutionsprodukte des Ammoniaks in diesem in vieler Beziehung ähnliches Verhalten zeigen, insbesondere ebenfalls die Lösungen vieler Metallsalze unter Abscheidung von Metallhydroxyden zersetzen. Die ersten Angaben über dieses interessante Verhalten aliphatischer Aminbasen lieferten namentlich A. Wurtz¹⁾, A. W. v. Hofmann²⁾, Carey Lea³⁾, O. Mendius⁴⁾, Oeser⁵⁾ und C. Vincent⁶⁾. Die Versuchsergebnisse der genannten Autoren zeigen, daß die aliphatischen Aminbasen hinsichtlich ihrer metallsalzfällenden Eigenschaften sich in vielen Punkten vom Ammoniak auffallend unterscheiden. Diese Erscheinungen stehen teils im Zusammenhang mit der Art des die Wasserstoffatome des Ammoniaks substituierenden Alkyls, teils mit der durch gesteigerten Eintritt der Alkylradikale zugleich zunehmenden stärkeren basischen Eigenschaften der Amine.

Da die betreffenden Literaturangaben etwas lückenhaft und außerdem auch in mehreren Fällen unzutreffend oder ungenau sind, so hat es der Verf. unternommen, das bisher in der Literatur aufgezeichnete Beobachtungsmaterial einer Revision zu unterziehen und durch eigene Versuche noch zu erweitern. Es sind daher aus der großen Reihe der primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminbasen bis zum Heptylamin folgende typische Beispiele ausgewählt worden: Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, n-Propylamin,

¹⁾ A. Wurtz: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 71, S. 338. 1849 (für Methylamin); ibid. Bd. 76, S. 326. 1850 (f. Äthylamin); Comptes Rendus Bd. 29, S. 186. 1849 (f. Isoamylamin).

²⁾ A. W. v. Hofmann: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 78, S. 264. 1851 (f. Tetraäthylammoniumhydroxyd).

³⁾ Carey Lea: Silliman Amer. Journ. of Science [2] Bd. 33, S. 80, 86. 1862 (f. Äthylamin, Diäthylamin), S. 336 (f. Methylamin); ibid. Bd. 34, S. 66. 1862 (f. Triäthylamin).

⁴⁾ O. Mendius: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 121, S. 136. 1862 (f. n-Propylamin).

⁵⁾ Oeser: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 134, S. 7. 1865 (f. Allylamin).

⁶⁾ C. Vincent: Bull. de la Soc. Chim. de Paris [N.S.] Bd. 27, S. 194. 1877 (f. Trimethylamin; ibid. [2] Bd. 33, S. 156. 1880 (f. Dimethylamin).

n-Dipropylamin, Isoamylamin, Isohexylamin, n-Heptylamin, Allylamin. Hierauf folgen als Beispiele von Di-, Tri-, Tetraminbasen: Äthylendiamin, Propylendiaminhydrat, Tetramethylmethyldiamin, Trimethyltrimethylen-triamin, Hexamethylentetramin, Methylhydrazin, alsdann von Oxybasen der Fettreihe: Tetramethylammoniumhydroxyd, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetrapropylammoniumhydroxyd, Cholin (Oxyäthyltrimethylammoniumhydroxyd), Neurin (Vinyltrimethylammoniumhydroxyd), Äthanolamin (Aminoäthylalkohol) und zuletzt, obgleich eigentlich nicht in das Gebiet der Amine der Fettreihe gehörig, einige Beispiele von zyklischen, insbesondere heterozyklischen Basen, die zum Teil bemerkenswerte und charakteristische Fällungen mit Metallsalzen bilden: Benzylamin, α -Pikolin, s-Collidin, Piperazin (Diäthylendiimin), Piperidin, Nikotin, Glyoxalin (Imidazol), Benzimidazol, 3, 5-Dimethylpyrazol, Antipyrin, Urazol. Anhangsweise ist auch eine stickstofffreie Schwefelbase, das Trimethylsulfoniumhydroxyd, in den Kreis der Beobachtungen gezogen, deren Ergebnisse analytisch interessant sind.

Die Versuchsergebnisse sind auf 6 Tabellen verteilt, in welchen das Verhalten von je 6 Basen zu verschiedenen Metallsalzen gezeigt wird. Nach diesen Tabellen sind kurze Bemerkungen bzw. Ergänzungen hierzu gegeben. Die betreffenden organischen Basen sind als wässrige Lösungen von 10%, 5% und darunter, die höheren aliphatischen Amine, die in Wasser nur schwer löslich, nur als Lösungen von 2% und darunter verwendet worden. Solche verdünnte Lösungen zeigen noch immer eine deutliche und wirksame alkalische Reaktion, sind daher auch noch auf Metallsalze reaktionsfähig.

Die zu den Versuchen benutzten Basen wurden teils von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum-Berlin, teils von der Chem. Fabrik E. Merck-Darmstadt bezogen und nur zum kleineren Teil selbst hergestellt.

Bei den Metallsalzen wurde auf besondere Reinheit Wert gelegt, zumeist waren es Präparate, die mit der Bezeichnung „zur Analyse“ geliefert wurden.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Aufzeichnungen sind im allgemeinen schon ohne weiteres verständlich. Die im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschläge sind durch Sperrdruck ihrer Farbenbezeichnung gekennzeichnet.

Als Abkürzungen kommen in den Tabellen vor: Nd. = Niederschlag; k. Nd. = kein Niederschlag; Ls. = Lösung; l. = löslich; t. l. = teilweise löslich; s. w. l. = sehr wenig löslich; anf. = anfangs; kr. = kristallinisch; gel. = gelatinös; i. Ü. = im Überschuß; Fb. = Farbe, Färbung; gef. = gefärbt.

Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 1 (Nr. 1–6).

Die auf dieser Tabelle behandelten Aminbasen, in denen die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Alkyle Methyl und Äthyl ersetzt sind, zeigen in einem Punkte ein gemeinsames Verhalten, indem sie mit Aluminiumsalzen anfangs einen Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ erzeugen, der sich aber im Überschuße des Lösungsmittels völlig auflöst. Hierdurch unterscheiden sich diese Basen scharf vom Ammoniak, das mit Tonerdesalzen bekanntlich das im Überschuß unlösliche Tonerdehydrat liefert. Nach A. Wurtz¹⁾ sollen jedoch durch Methylamin Aluminiumsalze wie durch Ammoniak gefällt werden, was aber durch die vorstehenden Versuche widerlegt wird. Die Löslichkeit des $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Überschuß der hier behandelten Basen erfolgt nach C. Renz²⁾ selbst bei Gegenwart der Hydrochloride der Basen. Aus der Methylamin-

¹⁾ A. Wurtz: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 71, S. 338. 1849.

²⁾ C. Renz: Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 36, S. 2751. 1903.

Tabelle I.

Metallsalzlösung	1. Methylamin 10 %	2. Dimethylamin 10 %	3. Trimethylamin 10 %	4. Äthylamin 10 %	5. Diäthylamin 5 %	6. Triäthylamin 5 %
Silbernitrat	l. i. Ü., anf. braun schwarz.Nd.	l. i. Ü., anf. erdbraun ¹⁾ schwarz.Nd.	l. i. groß. Ü., anf. braun schwarz.Nd.	l. i. Ü. grauschwarz. Nd.	l. i. Ü., anf. braun. Nd. grauschwarz. Nd.	t. l. i. Ü., anf. braun grauschwarz. Nd.
Mercurinitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Bleinitrat	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd. ²⁾	k. Nd.	anf. klar, später weiß. Nd.	feinkr. weiß. Nd. ³⁾	weiß. N., lange. ent- steh.
Bleiacetat						
Thallonitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Mercurichlorid	gelblichweiß. Nd.	gelblichweiß. Nd.	gelb. Nd.	weiß. Nd. ⁴⁾	anf. grünlichgelb. Nd. ⁵⁾	eigelb. Nd.
Kupfersulfat	t. l. i. Ü., Ls. tiefblau	blau. Nd.	blau Nd.	hellblau. Nd., etwas l. i. Ü. Ls. tiefblau.	blau. Nd., wg. l. i. Ü.	hellblau. Nd.
Wismutchlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.
Kadmiumchlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	dick. weiß. Nd.	weiß. Nd.	dick. weiß. Nd.
Stannochlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Antimontrichlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Ferrichlorid	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.
Ferrosulfat	grüngrau. Nd.	grüngrün. Nd.	grüngrün. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.
Aluminiumsulfat	l. i. Ü.	l. i. Ü.	l. i. Ü.	l. i. Ü.	l. i. Ü.	l. i. Ü.
Kaliumchromisulfat	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrün. Nd.	grüngrün. Nd., t. l. i. Ü.	grüngrün., etw. schlei- mig. Nd.
Nickelchlorür	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	apfelgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.
Kobaltonitrat	schmutzigblau. Nd.	blaugrün. Nd.	blaugrau. Nd.	blaugrün. Nd.	tiefblau. Nd.	tiefblau. Nd.
Mangansulfat	hellbraun. Nd.	hellbraun. Nd.	hellbraun. Nd.	hellgelblichbraun. Nd.	hellbraunlichgelb. Nd.	hellbraunlich. Nd.
Zinksulfat	l. i. groß. Ü.	l. i. groß. Ü., anf. weiß. Nd.	weiß. Nd.	l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Indiumchlorid	l. i. Ü.	weiß. Nd. etwas l. i. Ü.	weiß. Nd., etw. l. Ü.	t. l. i. Ü.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.
Uranynitrat	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd., fast l. i. Ü.	gelb. Nd., t. l. i. Ü.
Titantrichlorid	blauschwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.	fast-schwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.	tief schwarzblau. Nd.	tief blauschwarz. Nd.
Ceromitrat	weiß. gel. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Lanthannitrat	weiß. gel. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Erbiumnitrat	weiß. gel. Nd.	dick. weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Yttriumnitrat	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., etwas l. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Berylliumnitrat	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd., etwas l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Thoriumnitrat	weiß. gel. Nd.	weiß. kleisterart. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd. ⁷⁾	dick. weiß. Nd.
Magnesiumsulfat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd. ²⁾	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Platinchlorid	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Palladiumchlorür	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	dunkelbraun. Nd.	l. i. Ü.	k. Nd.

¹⁾ Später schwärzliche Ausscheidung.²⁾ Nach einiger Zeit, Nd. kr.³⁾ In neutraler Lösung.⁴⁾ l. in Essigsäure.⁵⁾ Allmählich entstehend.⁶⁾ l. i. groß. Ü., ul. in Essigsäure.⁷⁾ Zähflockig.

Tabelle 2.

Metallzusatzung	7. n-Propylamin 10%	8. n-Dipropylamin 10%	9. Isoamylamin 10%	10. Isohexylamin 2%	11. n-Heptylamin etwa 1%	12. Allylamin 10%
Silbernitrat	i. i. Ü., anf. erdbraun	i. i. Ü., anf. braun. Nd.	i. i. Ü., anf. braun. Nd.	erdbraun. Nd.	erdbraun. Nd.	i. i. Ü., anf. braun. Nd.
Mercurinitrat	grauschwarz. Nd.	grauschwarz. Nd.	grauschwarz. Nd.	grauschwarz. Nd.	schwarzbraun. Nd.	grauschwarz. Nd.
Bleinitrat	weiß. Nd. ¹⁾	weiß. Nd. ³⁾	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß, pulverig. Nd.	weiß. Nd.
Bleiacetat			weiß, kr. Nd.	weiß. Nd., reichl. i. Ü.	weiß., Nd., t. l.	k. Nd. ⁵⁾
Thallonitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Mercurichlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß, käsig. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Kupfersulfat	fast i. i. Ü., Nd. blau ²⁾	hellblau. Nd.	blau. Nd., wg. i. i. Ü.	hellblau., etwas gel. Nd.	hellblau., etwas gel. Nd.	hellblau. Nd., reichl. i. i. Ü.
Wismuthchlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Kadmiumchlorid	weiß. Nd.	dick. weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Stannochlorid	gelblichweiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.
Antimontrichlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Ferrichlorid	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd., etwas i. i. Ü.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.
Ferosulfat	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.
Aluminiumsulfat	i. i. Ü.	i. i. Ü.	i. i. Ü.	weiß, gel., i. i. groß. Ü.	weiß, t. l. i. Ü.	i. i. gr. Ü.
Kaliumchromisulfat	i. i. groß. Ü., anf. grün. Nd.	grüngrau, t. l. i. Ü.	grüngrün. Nd.	grüngrau, reichl. i. i. Ü.	grüngrün. Nd.	grüngrün. Nd.
Nickelchlorür	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. gel. Nd.
Kobaltonitrat	blaugrün. Nd.	schmutziggelb. Nd.	anf. blau. Nd. ⁴⁾	blaugrau. Nd.	grünlichblau. Nd.	anf. blau. Nd. ⁷⁾
Mangansulfat	hellbräunlich. Nd.	bräunlichweiß. Nd.	hellbräunlich. Nd.	hellbräunlichgelb. Nd.	gelblichbräun. Nd.	bräunlichgelb. Nd.
Zinksulfat	i. i. Ü.	weiß. Nd.	i. i. groß. Ü.	weiß. Nd., reichl. i. i. Ü.	weiß. Nd.	i. i. groß. Ü.
Indiumchlorid	t. l. i. Ü., weiß. Nd.	weiß. N., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Uraanylnitrat	gelb. Nd.	gelb. N., t. l. i. Ü.	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd.
Titantrichlorid	schwarz. Nd.	tief blaueschwarz. N.	fast schwarz. Nd.	blauschwarz. Nd.	blauschwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.
Cerionitrat	weiß. Nd.	weiß, gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	rötlichweiß. Nd.	weiß. Nd.
Lanthannitrat	weiß. Nd.	weiß, gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Erbiumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Yttriumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Berylliumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd., etwas i. i. Ü.	weiß. Nd., etw. i. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Thoriumnitrat	weiß, gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß, gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Magnesiumsulfat	weiß. Nd.	k. Nd.	schwach gelb. Nd. ⁵⁾	gelblichweiß. Nd.	gelblich. Nd.	k. Nd.
Platinchlorid	k. Nd.	i. i. Ü.	bräunlichgelb. Nd. ⁶⁾	bräunlichgelb. Nd. ⁶⁾	bräunlich. Nd.	i. i. Ü., anf. braun. Nd.
Palladiumchlorür	i. i. Ü., anf. braun. Nd.		Nd. ¹⁾			

¹⁾ Nach einiger Zeit. ²⁾ Ls. tiefblau. ³⁾ Bei viel Reagens. ⁴⁾ In Grün übergehend. ⁵⁾ Nach einiger Zeit.⁶⁾ Erst nach längerer Zeit unter Trübung pulverige Abscheidung. ⁷⁾ Später grün.

Tabelle 4.

Metallsalzlösung	19. Tetramethyl- ammoniumhydroxyd 10%	20. Tetraäthylammonium- hydroxyd 10%	21. Tetrapropylammo- niumhydroxyd 10%	22. Cholin 2,5%	23. Neurin 2,5%	24. Xthanolamin etwa 3%
Silbernitrat	erdbraun. Nd.	erdbraun. Nd.	erdbraun. Nd.	erdbraun. Nd.	erdbraun. Nd.	l. i. Ü., anf. braun. Nd.
Mercurinitrat . . .	schwarz. Nd.	grauschwarz. Nd.	grauschwarz. Nd.	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.
Bleinitrat	l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Bleiacetat	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Thallonitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Mercuriochlorid . .	eigelfb. Nd.	eigelfb. Nd.	orangerot. Nd.	eigelfb. Nd.	gelbbraun. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü. ³⁾
Kupfersulfat	blau. Nd.	hellblau. Nd.	hellblau. Nd.	k. Nd., Fl. wird grün	k. Nd.	l. i. Ü., Fl. tiefblau
Wismutchlorid . . .	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	grauweiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.
Kadmiumchlorid . .	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Stannochlorid . . .	l. i. Ü.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	k. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Antimontrichlorid .	l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Ferrichlorid	l. i. Ü., Fl. tiefbraun	tiefbraun. Nd., t. l. i. Ü.	tiefbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	dunkelbraun. Nd.
Ferrosulfat	graugrün. Nd.	graugrün. Nd.	graugrün. Nd.	schwärzlichgrün. Nd. ¹⁾	schwärzlichgrün. Nd.	grün-schwarz. Nd.
Aluminiumsulfat . .	l. i. Ü.	weiß. Nd., t. l. i. groß. Ü.	weiß. gel. Nd.	k. Nd.	l. i. Ü.	weiß. Nd.
Kaliumchromisulfat .	l. i. Ü.	grüngrau. Nd., t. l. i. Ü.	grüngrau. Nd.	l. i. Ü.	l. i. Ü. ³⁾	grüngrau. Nd.
Nickelchlorür	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	hellgrün. Nd.	blaugrün. Nd.
Kobaltonitrat	blaugrün. Nd., anf. tiefblau	blau. Nd.	indigblau. Nd.	dunkelblaugrün. Nd.	blaugrün. Nd.	dunkelblau. Nd.
Mangansulfat	hellbraun. Nd.	braunlichweiß. Nd.	hellbraun. Nd.	gelblichweiß. Nd.	hellbraun. Nd.	hellbräunlich. Nd.
Zinksulfat	l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.
Indiumchlorid . . .	l. i. Ü.	l. i. Ü.	l. i. Ü.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Uranynitrat	l. i. Ü.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	gelb. Nd.
Titantrichlorid . . .	fast schwarz. Nd.	tief blauschwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	tief blauschwarz. Nd.
Ceromitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Lanthaninitrat . . .	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Erbiumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Yttriumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Berylliumnitrat . . .	l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Thoriumnitrat . . .	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Magnesiumsulfat . .	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Platinchlorid	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	gelb. kr. Nd.	k. Nd.
Palladiumchlorür . .	k. Nd.	l. i. Ü.	l. i. Ü., anf. braun. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.

¹⁾ La. wird durch NH_4Cl schon bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. ³⁾ Durch NH_4Cl färbbar. ³⁾ Langsam ausfallend.

Metallsalzlösung	25. Benzylamin 10%	26. α-Pikolin 10%	27. 1, 3, 5-Collidin 3%	28. Piperazin 5%	29. Piperidin 4%	30. Nikotin 5%
Silbernitrat	weiß, sehr fein. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	erdbraun. Nd.	k. Nd. ⁴⁾
Mercurinitrat	grauschwarz. Nd.	grauschwarz. Nd. ²⁾	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.
Bleinitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Bleiacetat	weiß, sehr fein. Nd.	weiß. Nd., langsam entstehend.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. i. i. Ü. ¹⁰⁾
Thallonitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Mercurichlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	eigelt. Nd.	weiß. Nd.	eigelt. Nd.	gelb. Nd.
Kupfersulfat	hellblau. Nd., t. i. i. Ü.	himmelblau. Nd., t. l. i. Ü.	hellblau. Nd.	himmelblau. Nd.	hellblau. Nd.	hellblau. Nd.
Wismutchlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. Nd.
Kadmiumchlorid	dick. weiß. Nd.	weiß, sehr fein. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Stannochlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Antimontrichlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Ferrichlorid	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	dunkelbraun. Nd.	rotbraun. Nd.	rotbraun. Nd.
Ferrosulfat	graugrün. Nd.	schwärzlichgrün. Nd.	schwärzlichgrün. Nd.	graugrün. Nd.	grünlich. Nd.	grünlichschwarz. Nd.
Aluminiumsulfat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	l. i. Ü.	weiß. Nd.
Kaliumchromisulfat	graugrün. Nd.	grün. Nd.	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd.	graugrün. Nd.	graugrün. Nd.
Nickelchlorür	apfelgrün. Nd.	apfelgrün. Nd., t. l. i. Ü. ³⁾	apfelgrün. Nd.	apfelgrün. Nd.	apfelgrün. Nd.	anf. k. Nd., später wenig grün. Nd.
Kobaltonitrat	jägergrün. Nd.	grünl. Nd., t. l. i. Ü. ⁴⁾	grau blau	blaugrün. Nd.	grünlichblau. Nd.	grün. Nd.
Manganosulfat	hellbraun. Nd. ¹⁾	anf. k. Nd. ⁵⁾	gelblichweiß. Nd.	hellbraun. Nd.	gelblichweiß. Nd.	hellbraun. Nd.
Zinksulfat	weiß. Nd.	weiß, etwas gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Indiumchlorid	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Uranylnitrat	gelb. Nd.	gelb. Nd.	gelb. Nd. ⁶⁾	gelb. Nd.	gelb. Nd., t. l. i. Ü.	gelb. Nd.
Titantrichlorid	fast schwarz. Nd.	schwarz. Nd.	dunkelblau- schwarz. Nd.	blauschwarz. Nd.	schwarz. Nd.	schwarz. Nd.
Ceronitrat	weiß. gel. Nd.	k. Nd., beim Erhitzen weiß. Nd.	k. Nd. ¹¹⁾	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Lanthannitrat	weiß. gel. Nd.	desgl.	k. Nd. ⁷⁾	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Erbiumnitrat	weiß. gel. Nd.	desgl.	k. Nd. ⁷⁾	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Yttriumnitrat	weiß. gel. Nd.	k. Nd., b. Erh. k. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Berylliumnitrat	weiß. Nd.	k. Nd., b. Erh. weiß. Nd.	weiß. gel. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Thoriumnitrat	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Magnesiumsulfat	weiß. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd. ⁸⁾	weiß. Nd.	k. Nd.
Platinchlorid	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	l. i. Ü., anf. gelbweiß. Nd.
Palladiumchlorür	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.

Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern IV, 2.

¹⁾ Durch Oxydation rasch dunkelbraune Fb. annehmend. ²⁾ Anf. gelbweiß. ³⁾ Nd. entsteht erst nach einiger Zeit.
dann erst entsteht Fällung. ⁴⁾ Später Trübung. ⁵⁾ Erst beim Erhitzen entstehend. ⁶⁾ Erst beim Erhitzen ausfallend.
entstehend. ⁷⁾ Nach einiger Zeit schwärzliche Ausscheidung von reduz. Ag. ⁸⁾ Erst nach einiger Zeit abgeschieden. ⁹⁾ Nach einiger Zeit abgeschieden. ¹⁰⁾ Nach einiger Zeit abgeschieden. ¹¹⁾ Is. wird violett.

Tabelle 6.

Metallsalzlösung	31. Glyoxalin 3%	32. Benzidiazol etwa 1%	33. 3,5-Dimethylpyrazol etwa 3%	34. Antipyrin 10%	35. Urazol etwa 1%	36. Trimethylsilbthium- hydroxyd 4%
Silbernitrat	k. Nd. ¹⁾	rötlichweiß. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	diok. weiß. Nd.	erdbraun. Nd.
Mercuronitrat	grauschwarz. Nd.	grauweiß. Nd.	grau. Nd.	hellgrau. Nd.	dunkelgrau. Nd.	schwarz. Nd.
Bleinitrat	weiß. Nd.	k. Nd. ²⁾	weiß. Nd. ³⁾	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Bleiacetat	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	k. Nd.	weiß. Nd. ⁴⁾	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.
Thallonitrat	k. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	eigelt. Nd.
Mercurichlorid	weiß. Nd.	schmutziggelb.	weiß. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	blaugrün. Nd.
Kupfersulfat	k. Nd.	Nd. ⁵⁾	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	gelblichweiß.
Wismuthchlorid	weiß. Nd.	rosenrot. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	diok. weiß. Nd.	weiß. Nd.	kr. Nd.
Kadmiumchlorid	k. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.	weiß. kr. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Stannochlorid	weiß. Nd.	gelblichweiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Antimontrichlorid	weiß. Nd.	rötlichweiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.	weiß. Nd.
Ferrichlorid	gelbbraun. Nd.	rotbraun. Nd., t. l. i. Ü.	braungeb. Nd., t. l. i. Ü. ⁶⁾	k. Nd., La. tiefrot	k. Nd., La. tiefrot ¹⁰⁾	weiß. Nd.
Ferrisulfat	grüngrau. Nd.	grüngrau. Nd., t. l. i. Ü.	grünlich. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	l. i. Ü., auf. rotbraun.
Aluminiumsulfat	weiß. Nd.	gelblichweiß. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	grüngrau. Nd.
Kaliumchromisulfat	grünlichweiß. Nd.	k. Nd.	auf. k. Nd., später getrübt ⁷⁾	k. Nd.	k. Nd.	l. i. Ü.
Nickelchlorür	k. Nd., La. blau ⁸⁾	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	l. i. Ü.
Kobaltonitrat	intensiv blauviolett. Nd.	intensiv violettrot. Nd. ⁹⁾	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	hellgrün. Nd.
Mangansulfat	gelbbraun. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	blauviolett. Nd. ¹²⁾
Zinksulfat	weiß. käseiger Nd.	gelblichweiß. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	braungeb. Nd.
Indiumchlorid	weiß. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Uranynitrat	eigelt. Nd.	weißgelb. Nd.	k. Nd.	k. Nd., La. wird intens gelb	k. Nd., La. wird tief- gelbbraun	k. Nd.
Titantrichlorid	fastschwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.	fast schwarz. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	schwarz. Nd.
Cerionitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Lanthanonitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Erbiumnitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Yttriumnitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Berylliumnitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Thoriumnitrat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd.
Magnesiumsulfat	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	weiß. Nd., t. l. i. Ü.
Platinchlorid	gelbweiß. Nd., t. l. i. Ü.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	gelblichweiß. Nd.
Palladiumchlorür	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd.	k. Nd., Fl. tiefrot ¹¹⁾	k. Nd.

¹⁾ Fl. etwas getrübt. ²⁾ Beim Erwärmen unverändert klar. ³⁾ Fl. getrübt. ⁴⁾ Wird nach einiger Zeit rot. ⁵⁾ Etwas l. i. Ü. ⁶⁾ Langsam ausfallend. ⁷⁾ Beim Kochen vollständig gefällt. ⁸⁾ Beim Erhitzen schön blauviolett werdend u. Nd. von dieser Fb. bildend. ⁹⁾ Diese Fb. ist sehr intensiv u. bereits bei Spuren von Ferriverbindungen vorhanden. ¹⁰⁾ Diese Fb. tritt schon bei sehr kleinen Ferrisalzmengen ein; beim Kochen verschwindet sie vollständig. ¹¹⁾ Beim Erwärmen unverändert. ¹²⁾ Anf. Nd. indigblau.

Tabelle 7. Im Überschuß der Fällungsbase lösliche Niederschläge aus Metallsalzlösungen bzw. keine mit Aminbasen usw. erhaltene Metallsalzfällungen.

Ag	Hg (II)	Cu	Cd
Dimethylamin ¹⁾ Trimethylamin ²⁾ Äthylamin Diäthylamin n-Dipropylamin ³⁾ Isoamylamin Allylamin * Äthylendiamin * Propylendiamin Äthanolamin * α -Pikolin	Äthylendiamin Propylendiamin	Äthylendiamin Propylendiamin * Cholin * Neurin Äthanolamin * Glyoxalin * 3, 5-Dimethylpyrazol	Äthylendiamin Propylendiamin * Hexamethylentetramin * Glyoxalin
Al	Cr (Chroml)	Be	U (UO ₂)
Methylamin Dimethylamin Trimethylamin Äthylamin Diäthylamin Triäthylamin n-Dipropylamin Allylamin Äthylendiamin Tetramethylmethylen- damin Tetramethylammonium- hydroxyd ⁴⁾ * Cholin Neurin Piperidin * Trimethylsulfonium- hydroxyd	Tetramethylammonium- hydroxyd * Cholin Neurin * Benzimidazol * Trimethylsulfonium- hydroxyd	* Hexamethylentetramin Tetramethylammonium- hydroxyd * α -Pikolin * Glyoxalin * Benzimidazol * 3, 5-Dimethylpyrazol	Diäthylamin ⁵⁾ Tetramethylammonium- hydroxyd * Tetraäthylammonium- hydroxyd * Tetrapropylammonium- hydroxyd * Cholin * Neurin * 3, 5-Dimethylpyrazol Trimethylsulfonium- hydroxyd
Mn (II)	Zn	Ni	Co
* Hexamethylentetramin * α -Pikolin * Benzimidazol * 3, 5-Dimethylpyrazol	Methylamin Dimethylamin Äthylamin n-Propylamin Allylamin * Äthylendiamin Tetramethylammonium- hydroxyd	* Äthylendiamin * Propylendiamin * Hexamethylentetramin * Benzimidazol * 3, 5-Dimethylpyrazol	* Äthylendiamin * Propylendiamin * Hexamethylen- tetramin

Die mit einem * versehenen Fällungsbasen geben mit den betreffenden Metallsalzen von Anfang an keinen Nd.

lösung wird das $\text{Al}(\text{OH})_3$ weder durch Ammoniak noch durch Ammoniumchlorid, wohl aber durch Säuren gefällt. Mit Zinksalzen geben mehrere der Basen gleichfalls im Gegensatz zum Ammoniak im Überschuß lösliche Fällungen, so z. B. Monomethylamin und Dimethylamin, dieses jedoch erst bei Anwendung eines größeren Überschusses, und Monoäthylamin, während die mit Trimethylamin oder Di- und Triäthylamin erhaltenen weißen Niederschläge von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sich in der überschüssig zugesetzten Basenlösung nicht mehr auflösen. Es zeigt sich also, daß mit zunehmender

¹⁾ Späterhin schwärzliche Ausscheidung. ²⁾ J. groß. Ü. ³⁾ Späterhin schwärzliche Ausscheidung. ⁴⁾ J. groß. Ü. ⁵⁾ J. groß. Ü.

Alkylierung der Wasserstoffatome des Ammoniaks und damit gleichzeitig erfolgender Zunahme der basischen Eigenschaften der Amine auch eine gesteigerte Schwerlöslichkeit des Zinkniederschlags bis zur völligen Unlöslichkeit in der überschüssigen Base eintritt. Interessant ist auch das Verhalten der Kupfersalze zu den Basen der Tabelle. Während Monomethyl- und Monoäthylamin¹⁾ den aus Kupfersalzen entstehenden grünblauen Niederschlag noch fast völlig zu einer tiefdunkelblauen Flüssigkeit unter Bildung von komplexer Kupraminverbindung aufzulösen vermögen, sich also hierbei ähnlich wie das Ammoniak verhalten, wird durch Dimethylamin von der mit Kupfersalz entstehenden Fällung schon nichts mehr durch einen Überschuß gelöst. In gleicher Weise verhalten sich die mit Diäthylamin und den Tertiärbasen der Tabelle aus Kupfersalzen entstehenden Hydroxydfällungen. Die übrigen in der Tabelle angegebenen Metallsalze liefern mit den Basen keine bemerkenswerten Niederschläge. Die Berylliumsalzfällungen sollen ebenso wie in Ammoniak auch in den Aminen nach C. Renz²⁾ völlig unlöslich sein, doch könnte diese Angabe vom Verfasser nicht vollauf bestätigt werden.

In bezug auf die Fällbarkeit von Metallsalzlösungen unterscheiden sich Monoäthylamin und Diäthylamin voneinander nach C. Lea³⁾ durch folgende Reaktionen: Monoäthylamin gibt mit Zinksalz einen im Überschuß leicht löslichen Niederschlag, Diäthylamin hingegen einen darin unlöslichen; der in Merkurichloridlösung erzeugte Niederschlag löst sich bei Äthylamin in Essigsäure, bei Diäthylamin in dieser Säure nicht; ferner wird in einer Palladiumchloridlösung durch Monoäthylamin ein brauner im Überschuß der Base nichtlöslicher Niederschlag erhalten, bei Anwendung von Diäthylamin entsteht darin ein im Überschuß löslicher Niederschlag.

Aus den in der Tabelle 1 angeführten Fällungsreaktionen lassen sich zunächst für qualitative Zwecke mehrere Trennungsmethoden von Metallen aufstellen. Die evtl. Brauchbarkeit auch für die quantitative Analyse soll in einer späteren Abhandlung ausgesprochen werden. Durch Methylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ könnte z. B. Zn vom Cd, Al vom Be und Al vom Fe geschieden werden; Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}$ würde eine Scheidung des Zn vom Fe und ebenfalls auch des Al vom Fe gestatten; Trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ermöglicht eine Trennung des Al vom Be, Al vom Zn und des Al vom Fe; Äthylamin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ könnte zur Scheidung des Ag vom Hg (Merkurials) und Cd vom Zn Verwendung finden, besonders aber soll es sich, wie schon 1856 E. Meyer⁴⁾ mitgeteilt hat, zu einer genauen quantitativen Trennung des Fe vom Al eignen; durch Diäthylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH}$ ließe sich ebenfalls Fe vom Al, auch Al vom Be trennen; endlich dürfte das Triäthylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, das übrigens mit HgCl_2 keinen weißen, sondern eigelben Niederschlag gibt, zu einer Scheidung des Zn vom Al, Al vom Ni, Be vom Al und des Al vom Fe Gebrauch finden.

Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 2 (Nr. 7—12).

Die Basen der Tabelle 2 sind teils normale, teils isoaliphatische und außerdem eine ungesättigte Aminbase, das Allylamin. Trotz ihrer etwas abweichenden Kon-

¹⁾ Nach W. Traube: Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 44, S. 3319. 1911, werden von 100 ccm einer 33proz. wässrigen Methylaminlösung 0,86 g, von einer entsprechenden Äthylaminlösung 0,59 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gelöst.

²⁾ C. Renz: a. a. O. 1903.

³⁾ C. Lea: Silliman Amer. Journ. of Science [2] Bd. 33, S. 80, 86. 1862; Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie 1862, S. 331.

⁴⁾ E. Meyer: Journ. f. prakt. Chemie Bd. 67, S. 148. 1856.

stitution zeigen diese Basen keine besonders hervortretenden Eigenschaften bezüglich ihres Verhaltens zu Metallsalzlösungen. Die in Aluminium- und Zinksalzen entstehenden Niederschläge sind auch hier im überschüssigen Fällungsmittel völlig oder reichlich löslich, Ausnahmen bilden n-Dipropylamin und n-Heptylamin für die Zinkfällung, welche in den Lösungen dieser Basen unlöslich ist. Über das Verhalten der Aluminiumsalze zu n-Propylamin besteht in der Literatur ein Widerspruch. Nach O. Mendius¹⁾ soll die mit dieser Aminbase erzeugte Fällung im Überschuß unlöslich sein, während R. D. Silva²⁾ das Gegenteil behauptet. Letztere Angabe stimmt mit den Versuchsergebnissen des Verfassers überein. Die Kupfersalzfällung ist nur bei den Basen n-Dipropylamin, Isohexylamin und n-Heptylamin als nicht löslich im Überschuß der Fällungsbasis anzunehmen. In den beiden letzteren Basen sind bei Anwendung eines Überschusses die mit Silbernitratlösung erhaltenen erd-braunen Niederschläge ebenfalls unlöslich.

Praktische Verwendung bei Metalltrennungen kann zu folgenden Zwecken erfolgen: Durch n-Propylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ließe sich Ag vom Pb, Cd vom Zn, Mn vom Zn, Be vom Al und Al vom Fe trennen. Mittels n-Dipropylamin $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ könnte evtl. eine Scheidung des Ni vom Zn, auch des Al vom Th erzielt werden. Isoamylamin $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ wäre vielleicht zur Trennung von Ag und Pb, Zn und Ni sowie von Al und Fe geeignet. Auf die Möglichkeit einer Scheidung der beiden letzteren Metalle voneinander durch Isoamylamin wurde schon 1849 von Wurtz³⁾ hingewiesen. Die beiden nur sehr schwer in Wasser löslichen Basen Isohexylamin $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ und n-Heptylamin $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ liefern keine brauchbaren Fällungsreaktionen und sind auch wegen der großen Verdünnung ihrer wässrigen Lösungen aus praktischen Gründen nicht gut verwendbar. Dagegen bieten sich für Allylamin $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ Aussichten auf Anwendung zur Trennung von Ag und Pb, Zn und In, Pb und Tl (Thalloverbindung). Nach Oeser⁴⁾ sollen die mit Allylamin in Ferri- und Aluminiumsalzen erhaltenen Niederschläge im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich sein, was aber Verfasser nur für Ferrisalz bestätigen kann.

Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 3 (Nr. 13—18).

Die Basen der Tabelle 3 zeigen unter sich eine ziemlich verschiedene Konstitution und sind auch hinsichtlich ihrer metallsalzfällenden Eigenschaften in vielen Punkten voneinander stark abweichend. Das Äthylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ist als Metallfällungsreagens besonders interessant. Es gibt mit Silber-, Merkur-, Kupfer-, Kadmium-, Nickel-, Kobalt-, Aluminium- und Zinksalzen Fällungen, die sich im Überschuß der Base wieder auflösen. Die mit Chromoxyd-, Thorium- und Berylliumsalzen entstehenden Niederschläge lösen sich in überschüssiger Äthylendiaminlösung in mehr oder weniger reichlicher Menge auf. Abweichungen hiervon zeigt die nächste homologe Diaminbase, das Propylendiamin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$, denn dieses gibt mit Zink- und Aluminiumsalzen im Überschuß unlösliche Niederschläge. Über die bei der Auflösung der Hydroxyde der vorgenannten Metalle in der überschüssigen Diaminbase entstehenden komplexen Metallsalze geben be-

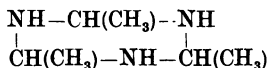
¹⁾ O. Mendius: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 121, S. 136. 1862.

²⁾ R. D. Silva: Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie 1869, S. 666.

³⁾ A. Wurtz: Comptes Rendus Bd. 29, S. 186. 1849.

⁴⁾ Oeser: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 134, S. 7. 1865.

sonders die Arbeiten von W. Traube¹⁾ und A. Werner²⁾ Aufschluß. Das Tetramethylmethylen-diamin $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ gibt wie auch viele andere Basen mit Merkurichlorid einen eigelben Niederschlag, der sich in überschüssiger Base nicht löst, desgleichen mit Zink-, Kupfer-, Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalzen ebenfalls überschußunlösliche Niederschläge. Silbernitrat erzeugt mit Tetramethylmethylen-diamin zuerst einen dunkelbraunen Niederschlag, hierauf bald eine Abscheidung von reduziertem Silber in Form eines dichten Spiegels. Das Trimethyltrimethylen-triamin



bietet keine analytisch gut verwendbaren Merkmale, dagegen beansprucht das Hexamethylen-tetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ das Interesse des Analytikers in hohem Maße. Von Wichtigkeit ist die Nichtfällbarkeit der Kadmium-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Thorium- und Berylliumsalze durch jene Base, worauf sich Abscheidungs- und Trennungsmethoden gründen können. Das Methylhydrazin $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ liefert als Metallsalzfällungsmittel einige brauchbare Ergebnisse. Die Fällung aus einer Kupfersalzlösung ist zuerst eigelb, wird aber später blau und zuletzt grün, der mit Merkurichlorid entstehende Niederschlag ist dunkelgrau und enthält reduziertes Quecksilber. Auch bei vielen anderen Metallsalzen tritt durch Methylhydrazin unter reichlicher Wasserstoffentwicklung Reduktion ein. In Nickelsalzlösungen wird durch vorstehende Base kein Niederschlag, sondern nur eine blaugrüne Färbung hervorgerufen, in Kobaltsalzlösung entsteht anfangs auch keine Fällung, später aber unter grüner Färbung der Lösung ein grüner Niederschlag.

Analytisch zu verwerten wären: Äthylendiamin zur Scheidung des Hg (als Merkurisalz) vom Bi, des Cu vom Bi, des Cd vom Bi, des Ag vom Pb, des Fe vom Zn und des Fe vom Al; Propylendiamin zur Trennung des Cu vom Bi, Ni vom Zn, Ni vom Mn, Cu vom Zn, Cd vom Zn, Cu vom Pb, Ag vom Pb; Tetramethylmethylen-diamin evtl. zur Scheidung von Al und Be, Fe und Al, auch von Mg und Ca oder Ba; Hexamethylen-tetramin zur Trennung des Cu vom Cd, Bi vom Cd, Zn vom Cd, Be vom Fe, Ni vom Zn, Co vom Zn und des Fe vom Mn. Das letztere Trennungsverfahren ist bereits von C. Kollo³⁾ beschrieben und auch für quantitative Zwecke geeignet befunden worden; Methylhydrazin ist dadurch merkwürdig, daß es fast alle Schwermetallsalzlösungen fällt. Die erhaltenen Niederschläge sind fast sämtlich in der überschüssig zugesetzten Basenlösung unlöslich. Eine Ausnahme machen die Nickelsalze, welche von der Base nicht gefällt werden. Auf diese Tatsache könnte sich vielleicht eine Trennungsmethode des Nickels vom Zink oder vom Chrom u. a. Elementen gründen.

Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 4 (Nr. 19—24).

In dieser Tabelle sind 3 Tetraalkylammoniumhydroxyde: Tetramethylammoniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OH}$, Tetraäthylammoniumhydroxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{OH}$ und Tetrapropylammoniumhydroxyd $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_4\text{N} \cdot \text{OH}$, ferner zwei durch Ersatz einer CH_3 -Gruppe des Tetramethylammoniumhydroxyds

¹⁾ W. Traube: Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 44, S. 3319. 1911.

²⁾ A. Werner: Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 21, S. 201, 229. 1899.

³⁾ C. Kollo: Bull. Soc. de Chimie din România Bd. 2, S. 89—95. 1920.

durch andere Alkyle entstehende Ammoniakbasen Cholin und Neurin sowie ein Oxyäthylamin, das Äthanolamin (β -Aminoäthylalkohol) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ behandelt. Alle diese Verbindungen geben zum Teil wichtige Unterschiede bei ihren Fällungen mit Metallsalzen und dürften daher in der analytischen Chemie zu verschiedenen Metalltrennungen Verwendung finden können. Die Tetraalkylammoniumhydroxyde haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie mit Merkurisalzen meist eigelbe, orangerote oder gelbbraune Niederschläge bilden, ferner, daß sie, wenigstens die niedrigeren Glieder, mit Zinnchlorür keine Fällung geben und in einigen Fällen auch mit Chromsalzlösungen keine Niederschläge bzw. überschußlösliche Fällungen erzeugen. Silbersalze werden durch diese Basen stets gefällt, die Fällungen bleiben im Überschuß der Basenlösung ungelöst. Aluminium- und Zinksalze werden dadurch teils gefällt, teils vom Überschuß völlig oder in größter Menge gelöst. Bezüglich der Fällungen mit Tetraäthylammoniumhydroxyd bestehen in der Literatur irrierte Angaben. Nach A. W. v. Hofmann¹⁾ soll der aus Zinksalzen mit dieser Base erhaltene Niederschlag im Überschuß löslich sein, das aber Verfasser nicht bestätigen konnte, ferner das aus Bleisalzen ausgefällte Bleihydroxyd gleichfalls überschußlöslich sein; auch von dieser Behauptung ließ sich nur das Gegenteil beweisen.

Für die analytische Praxis könnten nun folgende Trennungsvorgänge in Betracht kommen: Durch Tetramethylammoniumhydroxyd ließen sich eine große Anzahl Metalltrennungen vornehmen, so z. B. Ag und Pb, Cu und Pb, Cd und Pb, Bi und Pb, Cu und Sn, Bi und Sn, Bi und Sb, Cu und Sb, Zn und Ni, Mn und Fe (Ferrerverbindung), Mn und Cr (Oxyd), Al und Ce usw., Al und Th, Be und Th u. a. Durch Tetraäthylammoniumhydroxyd könnte Cr (Oxyd) vom U (Uranylverbindung) und auch Tl (Thalloverbindung) vom Pb geschieden werden. Durch Tetrapropylammoniumhydroxyd wären folgende Trennungen möglich: Cu und Sn, Bi und Sn, Sn und Sb, Sn und Zn, U und Fe (Ferrerverbindung), Al und U sowie U und Cr (Oxyd). Für Cholin (Trimethyl- β -oxyäthylammoniumhydroxyd $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$) könnten sich Trennungen des Fe vom Al, Cr vom Fe, U vom Fe, Mn vom Cr und Be vom Al ergeben. Auch bei dem Neurin (Trimethylvinylammoniumhydroxyd) $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ kämen die bei dem Cholin angegebenen ersten vier Scheidungsverfahren und außerdem evtl. eine Trennung des Cu vom Pb, Zn vom Al oder In in Frage. Äthanolamin lost, wenn es im Überschuß zur Anwendung gelangt, nur die in Silber- und Kupfersalzen erhaltenen Niederschläge wieder auf, könnte daher zur Trennung des Cu vom Zn, auch vom Cd sowie des Ag vom Pb benutzt werden.

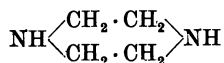
Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 5 (Nr. 25—30).

Für diese Tabelle sind als Fällungsmittel für Metallsalzlösungen aufgestellt: Benzylamin als Vertreter der karbozyklischen Aminbasen, α -Pikolin und 1, 3, 5-Collidin (s-Collidin) als Pyridinderivate, Piperazin (Diäthylendiimin), Piperidin (Hexahydropyridin) und Nikotin.

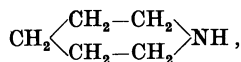
Das Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ fällt aus den meisten Metallsalzlösungen die Metalle als Hydroxyde. Der in Kupfersalzlösung erhaltene hellblaue Niederschlag wird von überschüssig zugesetzter Base zum Teil wieder aufgelöst. In Thallionitratlösung entsteht anfangs ein weißer Niederschlag, der in überschüssiger Base völlig

¹⁾ A. W. v. Hofmann: Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 78, S. 264. 1851.

löslich ist. Alle übrigen Schwermetallsalzfällungen sind im Überschuß der Basenlösung unlöslich. Die beiden Alkylpyridine α -Pikolin $C_5H_4(CH_3)N$ und s-Collidin $C_5H_2(CH_3)_3N$ zeigen trotz ihrer nahen Verwandtschaft Metallsalzlösungen gegenüber ein ziemlich abweichendes Verhalten. So gibt z. B. α -Pikolin mit Silbernitrat keine Fällung, s-Collidin hingegen einen weißen Niederschlag, Merkurichlorid mit α -Pikolin eine weiße, mit s-Collidin aber eine eigelbe Fällung. Ferner gibt α -Pikolin mit Berylliumsalzen bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, sondern erst beim Kochen, s-Collidin fällt die Berylliumsalze schon in der Kälte. Das Piperazin



ist ein Fällungsmittel für fast sämtliche Schwermetalle, mit Ausnahme von Ag, Pt und Au. Ein fast gleiches Verhalten zu Metallsalzlösungen offenbart auch das Piperidin



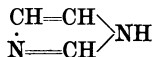
doch gibt diese Base mit Aluminiumsalzen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß sofort klar löst, sowie mit Silbernitrat einen erdbräunen, im Überschuß der Base nichtlöslichen Niederschlag. Nikotin (α -Pyridyl- β -tetrahydro-n-methylpyrrol) $C_{10}H_{14}N_2$ zeigt analytisch weniger gut verwendbare Fällungsreaktionen mit Metallsalzen. Mit Nickelsalzlösungen entsteht erst nach längerer Zeit eine geringe Fällung von grüner Farbe, während Kobaltsalzlösungen von einer Nikotinlösung augenblicklich grün gefällt werden. Der mit Merkurichloridlösung sich bildende Niederschlag ist wie bei vielen zyklischen Basen eigelb gefärbt.

Die mit den vorgenannten Basen erzeugten Niederschläge sind bei vielen Metallsalzen nicht immer die Hydroxyde der Metalle, sondern häufig auch Additionsprodukte der Basen an die angewandten Metallsalze unter Hinzutritt von Metalloxyd, in einigen Fällen aber kompliziert konstituierte Komplexverbindungen.

Von analytischer Bedeutung wären vielleicht folgende Trennungen: Durch Benzylamin Pb und Tl, durch α -Pikolin Pb und Ag, Al und Be, Fe und Mn, Al und die Ceritmetalle (Ce, La usw. Er, Y). Für den gleichen, zuletzt angedeuteten Trennungszweck könnte auch das s-Collidin in Betracht kommen. Piperazin bietet die Möglichkeit einer Scheidung des Pb vom Tl, des Pb vom Ag, ferner Piperidin die Trennung des Al vom Zn, Al vom Fe, Be vom Al und In vom Zn.

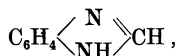
Bemerkungen und Ergänzungen zu Tabelle 6 (Nr. 31—36).

Die letzten fünf in dieser Tabelle enthaltenen heterozyklischen Stickstoffverbindungen sind: Glyoxalin (Imidazol), Benzimidazol, 3, 5-Dimethylpyrazol, Antipyrin und Urazol. Anhangsweise, obgleich nicht zu den Stickstoffverbindungen gehörig, ist noch eine organische Schwefelbase, das Trimethylsulfoniumhydroxyd, behandelt, weil dieser Körper, ebenso wie die Stickstoffbasen, mit Metallsalzlösungen interessante Niederschläge bildet. Von den hier aufgezählten Verbindungen ist das Glyoxalin oder Imidazol

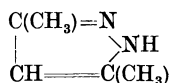


besonders bemerkenswert und charakteristisch. Lösliche Kupfer-, Silber-, Kadmium-, Nickel-, Berylliumverbindungen sowie die Salzlösungen der Elemente der Cer- und Yttriumgruppe geben keine Fällungen mit dieser Base, fast alle übrigen Metalle werden meist in Form von Hydroxyden oder auch von Anlagerungsprodukten der Metallsalze an die Base oder von Komplexverbindungen niedergeschlagen. Als höchst charakteristisch hat sich die mit Kobaltsalzen erhaltene Fällung erwiesen, die sich schon bei Spuren Kobaltsalz bemerkbar macht. Es entsteht nämlich in neutraler Kobaltsalzlösung mit einer wässrigen Imidazolösung sofort ein prachtvoll leuchtend tief blauvioletter Niederschlag, der in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Äther, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff usw. unlöslich ist. Die Abscheidung des Niederschlages wird durch Erwärmen begünstigt, Ammoniumsalze und freies Ammoniak sollen möglichst nicht anwesend sein, da hierdurch der Niederschlag in geringer Menge wieder gelöst wird. Unter diesen Bedingungen ist die Fällung des Kobalts quantitativ. Neutrale Nickelsalze geben mit Glyoxalin keine Fällung, sondern nur eine hellblaue Färbung der Flüssigkeit; auch beim Kochen der Lösung entsteht keine Ausfällung.

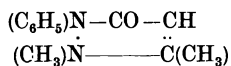
Ein den Benzolkern enthaltendes Glyoxalin oder Imidazol, das Benzimidazol



steht in vieler Beziehung in seinen Fällungsreaktionen dem einfachen Imidazol nahe, jedoch werden Chromoxyd-, Manganoxydulsalze durch diese Base nicht gefällt. Die mit Wismutsalz erhaltene Fällung erscheint rosenrot und ist wohl als eine Komplexverbindung anzusehen. Mit Kupfersalzen wird eine schmutzigblaue Fällung erzeugt, die nach einiger Zeit kupferrote Färbung annimmt; Bleisalzlösungen, nicht aber die des Azetates, werden erst nach längerer Zeit getrübt. Mit neutralen Kobaltsalzlösungen gibt auch das Benzimidazol eine ähnliche Reaktion wie das Glyoxalin, doch ist die mit Benzimidazol erhaltene Fällung von mehr violettroter Farbe und im überschüssigen Fällungsmittel etwas löslich. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und tritt ebenfalls bereits bei Spuren Kobaltsalz auf. Das 3, 5-Dimethylpyrazol

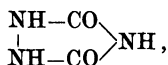


ist hinsichtlich seiner Konstitution mit dem Glyoxalin verwandt und zeigt auch als Fällungsreagens manche Analogie. Kupfer-, Mangan-, Nickel-, Beryllium-, Indium- und Uranylsalze werden nicht gefällt, Chromisalze erst beim Kochen vollständig abgeschieden; die meisten übrigen Metallsalze geben mit der Base im Überschuß unlösliche Niederschläge. Wie die Glyoxaline gibt auch das 3, 5-Dimethylpyrazol mit neutralen Kobaltsalzlösungen die bei dem Glyoxalin beschriebene intensiv violettblaue Fällung, jedoch vollständig erst beim Kochen der Flüssigkeit. Diese Fällung verhält sich ebenso wie jene und gestattet, selbst Spuren von Kobalt zu entdecken. Nickelsalzlösungen werden durch dieses Basenreagens auch selbst beim Kochen der Lösung nicht gefällt. Antipyrin (1, 2, 3-Phenyldimethyl-5-pyrazolon)



fällt nur sehr wenige Metallsalzlösungen, so z. B. das Merkurichlorid. Die blaue Farbe der Cuprisalzlösungen geht durch Antipyrin in ein intensives Smaragdgrün über.

Sehr charakteristisch und empfindlich ist die schon in Gegenwart von Ferrisalzspuren auftretende tief rotbraune bis rotgelbe Färbung, über die schon L. Knorr¹⁾ berichtet. Urazol



eine Verbindung von mehr säureartigem als basischem Charakter, liefert mit Eisenoxydsalz fast die gleiche Färbung wie das Antipyrin und ebenfalls auch schon bei Gegenwart der kleinsten Menge Ferriverbindung, doch verschwindet die rotbraune bzw. gelbbraune Farbe der Lösung sofort, wenn diese erhitzt wird. Urazol fällt auch nur wenige Metallsalzlösungen, wie z. B. Silbernitrat, Merkurichlorid, Antimontrichlorid, aber nicht eine Zinnchloridlösung.

Die den Beschluß der vorstehenden Metallfällungsversuche anhangsweise bildende Schwefelbase Trimethylsulfiniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_3\text{S}\cdot\text{OH}$ fällt im Gegensatz zu den vorerwähnten Stickstoffbasen sehr viele Metallsalzlösungen mit Ausnahme von Aluminium-, Chromoxyd-, Ferri- und Uranylsalzen. Die bei Wismutsalz entstehende Fällung ist ein gelblichweißer, kristallinische Blättchen bildender Niederschlag, wahrscheinlich ein Komplexsalz. Der mit Merkurichlorid erzeugte Niederschlag ist von eigelber Farbe, der in Kobaltsalzlösungen sich bildende anfangs indigblau und wird allmählich schmutzig violett.

Von den angedeuteten Reaktionen sind viele von Interesse für die analytische Chemie. Vor allem ist die obenerwähnte Kobaltreaktion zum qualitativen Nachweis des Kobalts, auch wenn dieses nur spurenweise auftritt, bei Verwendung von Glyoxalin oder auch von 3,5-Dimethylpyrazol besonders geeignet. Durch weitere Versuche soll auch die Verwendbarkeit dieser Reaktion zur quantitativen Kobaltbestimmung gezeigt werden. Diese Kobaltreaktion ist auch zum Nachweis neben Nickel und zur Trennung von diesem verwendbar, indem das Filtrat von dem Kobaltniederschlage nach dem Zusatz von Ammoniak durch Dimethylglyoxim in bekannter Weise nachgewiesen werden kann. Umgekehrt kann die blauviolette Kobaltverbindung auch zum Nachweis von Glyoxalinen oder Pyrazolen, zyklischen Verbindungen, welche in ihrem Formelbilde entweder die Gruppe NH mit CH und N oder NH mit N und CH verkettet enthalten, benutzt werden. Anderweitig kann das Glyoxalin auch zur Trennung von Cu und Pb, Zn und Cd, Al und Be, Al und den Metallen der Ce-Gruppe dienen. Das Benzimidazol könnte zur qualitativen Scheidung von Zn und Mn, Zn und Cr, Al und Be Verwendung finden. Zum Kobaltnachweis sowie zur Trennung des Co vom Ni könnte auch, wie bereits erwähnt, das 3,5-Dimethylpyrazol gebraucht werden, nur müßte die auf Co zu prüfende Lösung nach dem Zusatz der Pyrazolbase erhitzt werden, damit die Kobaltverbindung vollständig ausfällt. Im übrigen wäre diese Base zur Trennung des Cu vom Cd, Mn vom Zn, Zn vom In und Al vom Be zu verwenden. Das Antipyrin könnte als empfindliches Reagens auf Ferriverbindungen und evtl. zur Trennung des Hg (in Oxydform) vom Cu benutzt werden. Urazol ist gleichfalls ein scharfes Nachweismittel für Ferrisalze, außerdem auch als Trennungsmittel von Pb und Hg (Oxyd), Ag und Pb, Sn und Bi, Sn und Hg, Sn und Sb, Cu und Hg (Oxyd), Mn und Bi sowie Be und Al verwendbar.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß die einzelnen Aminbasen und zyklischen basischen Stickstoffverbindungen in ihrem Verhalten zu Metall-

¹⁾ L. Knorr: Ann. d. Chemie Bd. 238, S. 137. 1887.

salzlösungen ziemlich abweichende Eigenschaften zeigen. Die entstehenden Niederschläge sind bei vielen Aminbasen nicht immer nur die Hydroxyde der betreffenden Metalle, sondern nach ihrem Aussehen und sonstigen Verhalten als unlösliche komplexe Metallverbindungen anzusehen, wie solche in löslicher Form bei den im Überschuß der Fällungsbasen löslichen Niederschlägen resultieren. Die Existenz solcher Komplexverbindungen ist von mehreren neueren Autoren, besonders L. Tschugajew¹⁾, W. Traube²⁾ und A. Werner³⁾ an aliphatischen Monamin-, Diamin- und anderen Basen nachgewiesen worden, auch sind derartige Verbindungen dargestellt und näher beschrieben worden. Nach W. Traube sind einige Metallhydroxyde selbst in hochprozentigen wässrigen Lösungen von primären aliphatischen Aminbasen nur in sehr geringer Menge löslich, dagegen sind Lösungen aliphatischer 1, 2-Diamine ausgezeichnete Lösungsmittel für die Hydroxyde des Cu, Ni, Co, Zn, Cd sowie die Oxyde des Ag und Hg. Die Lösung erfolgt stets in der Weise, daß auf 2 Mol. Diaminbase 1 Mol. Metall aufgenommen wird. Demnach dürfte z. B. in einer Äthylendiaminlösung bei Anwendung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ein Kupriäthylendiaminhydroxyd $[\text{Cu}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$ vorhanden sein. Nach Tschugajew soll die Fähigkeit der Aminbasen zur Bildung von Komplexverbindungen von der Anzahl der unsubstituierten Wasserstoffatome am Stickstoff abhängen.

Für den Analytiker dürfte aber das für viele Metallsalzlösungen charakteristische Verhalten zu Aminbasenlösungen von größerem Interesse sein, auf das sich, wie aus den Tabellen und den zugehörigen Erläuterungen und Ergänzungen ersichtlich ist, vielleicht eine ganze Reihe von neuen Trennungsmethoden gründen läßt. Wieweit dies auch für die Zwecke der quantitativen Analyse möglich erscheint, soll evtl. nebst einigen anderen Anwendungsgebieten für die in diesem Berichte behandelten organischen Basen in einer später erscheinenden Abhandlung des Verfassers mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß aliphatische Aminbasen (alkylierte Ammoniak, Di- und Polyaminbasen, Oxybasen), ferner viele zyklische, insbesondere heterozyklische Stickstoffbasen, charakteristische, analytisch gut verwertbare Fällungen mit Metallsalzen liefern. Als ein empfindliches Kobaltreagens wird das Glyoxalin oder Imidazol empfohlen, das mit Spuren Kobaltsalz eine lebhaft violettblaue Fällung gibt. Ähnlich verhalten sich Derivate des Glyoxalins sowie strukturisomere Stickstoffbasen, wie z. B. die Pyrazole.

¹⁾ L. Tschugajew: Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 40, S. 173. 1906.

²⁾ W. Traube: Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft Bd. 44, S. 3319. 1911.

³⁾ A. Werner: Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 21, S. 201, 229. 1899.

Beiträge zur analytischen Betriebskontrolle bei der Permanganatdarstellung.

Von Hermann Walde und Karl August Schuch.

Mit 7 Textabbildungen.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Kaliumpermanganats wird bekanntlich als Ausgangsmaterial ein Kaliummanganat verwendet, das durch Schmelzen bzw. Sintern von Braunstein und Ätzalkali erhalten wird. Der Chemismus der Manganatbildung ist durch die Arbeiten von Aschoff¹⁾, Askenasy und Klonowski²⁾ sowie Sackur³⁾ weitgehend aufgeklärt worden, wenn auch bezüglich einiger wichtiger Fragen, z. B. der Dissoziationsspannungen des Manganats und damit der Zersetzungstemperaturen die Angaben nicht unbeträchtlich auseinandergehen. Während Sackur z. B. bei einer Temperatur der Manganatschmelze von 667° einen Dissoziationsdruck über Sauerstoff von 532 mm Hg mißt, finden Askenasy und Klonowski bei 667° C einen Druck von 763 mm, d. h. bei dieser Temperatur ist Kaliummanganat im Sauerstoff nicht mehr beständig.

Das Kaliummanganat ist eine wenig beständige Verbindung, die nur in alkalischer Lösung eine gewisse Zeit haltbar ist. Sie zersetzt sich bereits in neutraler Lösung unter Bildung von Permanganat und Braunstein völlig, ebenso wie Kaliummanganat umgekehrt durch Kochen von Permanganat mit Alkali erhalten werden kann.



Die Reaktion ist demnach umkehrbar, und das Gleichgewicht müßte auf analytisch chemischem Wege zu bestimmen sein⁴⁾.

Die Formulierung dieser Gleichung nach dem Massenwirkungsgesetz zur Ermittlung der Reaktionskonstante ergibt für Zimmertemperatur

$$\frac{[\text{KMnO}_4]^2 \cdot [\text{OH}']^4}{[\text{K}_2\text{MnO}_4]^3} = K.$$

Diese Konstante ist von Sackur und Taegener⁵⁾ durch Potentialmessungen zu $1,6 \cdot 10^{-4}$ mit ungefährender Genauigkeit ermittelt worden.

¹⁾ H. Aschoff: Dissertation Berlin 1862.

²⁾ P. Askenasy u. S. Klonowski: Z. Elektrochemie Bd. 16, S. 104. 1910.

³⁾ O. Sackur: Berichte Bd. 43, S. 381, 448. 1910; Z. Elektrochemie Bd. 16, S. 649. 1910.

⁴⁾ Abegg-Auerbach: Bd. 4, 2. Abt., S. 849f.

⁵⁾ O. Sackur u. W. Taegener: Z. Elektrochemie Bd. 18, S. 718. 1912.

Die Kenntnis dieser Konstante spielt für die technische Darstellung des Kaliumpermanganats eine ganz außerordentliche Rolle. Gestattet sie uns doch zu berechnen, welche Mengen Permanganat sich vor und nach der Oxydation in den technischen Laugen befinden und damit Strom- und Materialausbeuten zu bestimmen.

Bei der praktischen Durchführung der elektrolytischen Manganatoxydation benutzt man z. B. eine aus der Manganatschmelze gewonnene Lauge, die etwa 4,51 normal an KOH ist und etwa 8,3% Manganat enthält. Wieviel Permanganat enthält nun eine solche Lauge?

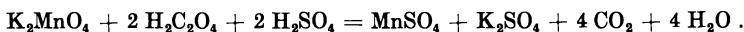
Aus der obigen Massenwirkungsgleichung ergibt sich

$$\text{KMnO}_4 = \frac{0,013 \cdot [\text{K}_2\text{MnO}_4] \cdot \sqrt{\text{K}_2\text{MnO}_4}}{[\text{OH}']^2}.$$

Daraus berechnet sich der Permanganatgehalt der genannten Lösung zu 0,000005 Mol/l Permanganat oder, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, zu rund 0,0001%. Daraus geht hervor, daß die Mengen Permanganat, die sich in der Manganatfrischlauge befinden, unerheblich und ohne weiteres zu vernachlässigen sind. Bei hohen Alkali- und relativ geringen Manganatgehalten bleiben also die aus dem durch Potentialmessungen bestimmten Gleichgewicht berechneten Werte für Manganat und Permanganat in den Grenzen hinreichender Genauigkeit.

Zur Bestimmung des Manganatgehaltes werden in der Literatur im wesentlichen zwei Methoden angegeben, die eine (nach Aschoff) beruht auf der Titration mittels einer mit Schwefelsäure versetzten Oxalsäure bei 70°, die andere ist rein jodometrisch. Während es auf jodometrischem Wege nicht gelang, einwandfreie übereinstimmende Resultate zu erhalten, wurde die Oxalsäuremethode als recht brauchbar gefunden.

Die der Titration zugrunde liegende Gleichung lautet:



Diese Gleichung sagt nichts aus über den Verlauf der sich abspielenden Reaktionen.

Darüber können nur die Beobachtungen bei der Ausführung der Titrations Aufschluß geben.

Die Titration gibt nämlich nur dann gute übereinstimmende Werte, wenn die Manganatlösung bei 70 bis 90° in die schwefelsaure eingestellte Oxalsäurelösung einfließt, so daß eine langsame Hydrolyse des Manganats zu Permanganat und Braunstein unter merklicher Bildung von sich schwer wieder lösendem Braunstein nicht erfolgen kann und im Augenblick des Zuflusses bereits die Umsetzung mit der Oxalsäure eintritt. Allerdings tritt gegen Ende der Titration flockiger Braunstein auf, der sich aber ziemlich rasch wieder löst. Voraussetzung ist gute intensive Durchrührung während der Titration. Die Umschlagsfarbe ist die des Permanganats und je mehr man sich dem Umschlagspunkte nähert, um so mehr tritt die Rosafärbung gegenüber der Braunsteinausscheidung in den Vordergrund. In verdünnten Lösungen erhielten wir nun häufig Schwierigkeiten, die sich durch Auftreten kolloidalen Manganhydroxyds in der Nähe des Umschlagspunktes kundtaten. Es gelang uns nun durch Verwendung eines Zusatzes von wenigen Kubikzentimetern Phosphorsäure bei den verschiedensten Konzentrationen einen recht markanten Umschlag zu erhalten. Der Zusatz von Phosphorsäure erwies sich bei den zahlreichen von uns durchgeführten Bestimmungen als ein ganz außerordentlich wertvolles Hilfsmittel¹⁾.

¹⁾ Kolthoff (s. u.) erwähnt auch einen Zusatz von Phosphorsäure bei der Permanganattitration aber nur im Hinblick auf seine reaktionsverzögernde Wirkung.

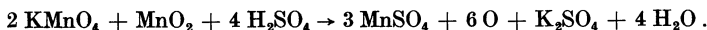
Im Zusammenhang mit den Versuchen, durch geeignete Zusätze eine bessere Indikation zu erzielen, wurde auch der Vorschlag eines Manganosalzzusatzes nachgeprüft. Kolthoff hat gelegentlich einer eingehenden kritischen Untersuchung¹⁾ des Chemismus der Oxalsäure-Permanganattitration gefunden, daß ein Zusatz von 2 ccm Manganosalzlösung auf 100 ccm Oxalsäure bei Zimmertemperatur die stets vorhandenen Fehler so weit beseitigt, daß die Abweichung vom Titer bis auf 0,00% herabgeht. Es zeigte sich nun bei unseren Versuchen, daß die Zugabe von Manganosalz bei der Manganattitration nicht anwendbar ist, da schon nach Zugabe der ersten Kubikzentimeter Manganatlösung eine Braunfärbung der Lösung eintrat. Damit ist der Versuch, die Titration durch diesen Zusatz bei Zimmertemperatur ausführen zu können, als gescheitert zu betrachten.

Die Besonderheiten und Schwierigkeiten, die sich bei der Titration des Manganats gegenüber der des Permanganats ergaben, und die Beobachtungen bei der Ausführung der Titrationen finden ihre Formulierung in den folgenden Reaktionsgleichungen.

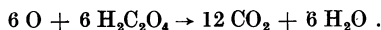
Beim Zufluß des Manganats in die eingestellte angesäuerte Oxalsäure zerfällt das Manganat zunächst nach folgender Gleichung:



Bei Gegenwart der Oxalsäure werden Permanganat und der entstehende Braunstein unter Sauerstoffabgabe gelöst nach



Der Sauerstoff reagiert mit der Oxalsäure nach

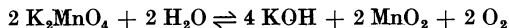


Die Addition dieser drei Gleichungen ergibt

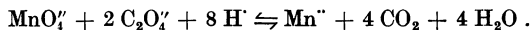


d. h. die obengenannte Gesamtgleichung.

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus erschien uns bei diesem Reduktionsprozeß die Beobachtung der Potentialänderungen mit Hilfe der verschiedenen potentiometrischen Methoden eine wertvolle Ergänzung. Gemäß der Reduktion des Manganats in saurer Lösung



verläuft die Reaktion in folgendem Sinne:



Die Methode der potentiometrischen Maßanalyse beruht im Prinzip darauf, an einer in eine Lösung tauchenden Elektrode, in unserem Falle Platin, die Potentialdifferenz Metall/Lösung in geeigneter Weise zu messen und die Potentialänderungen nach Zugabe einer zweiten Lösung, in unserem Falle Manganatlösung, festzustellen. Nach jedem Zusatz stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch ein bestimmtes Potential gekennzeichnet ist. Im Gleichgewicht des Reaktionsendpunktes haben wir einen Zustand, in dem der eine Reaktionsteilnehmer, hier MnO_4' , verschwindet und ein neuer, Mn'' auftritt.

Der Potentialzustand dieser Gleichgewichtslösung erfährt nun in diesem Punkte eine plötzliche Änderung. Ihr Potential, das sich mit dem Konzentrationsverhältnis

¹⁾ J. Kolthoff: Z. analyt. Chemie Bd. 64, S. 185. 1924.

der Reaktionsteilnehmer ändert, ist in diesem Punkt ein ganz bestimmtes. Man nennt es das Umschlagspotential.

Die Versuchsanordnung war folgende¹⁾: Die zur Titration vorgelegte Flüssigkeitsmenge befand sich in einem zylindrischen Elektrolysierbecher *E* und stand mit der Kalomel-Normalelektrode *N* durch einen mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung gefüllten elektrolitischen Heber in Verbindung. Nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode wurde die EK des aus Normalelektrode und der im Elektrolysierbecher befindlichen Titrier-elektrode gebildeten Elementes gemessen.

Die zur Kompensation nötige EK wurde von dem Akkumulator *A*, der öfters mit einem Normalelement nachkontrolliert wurde, mit Hilfe eines Ostwaldschen Dekadenrheostaten von 1000 Ohm Gesamtwiderstand abgezweigt. Als Nullinstrument diente zunächst ein Kapillarelektrometer nach Ostwald-Luther (siehe Abb. 1 und 2).

Als Maß der kompensierenden Spannung wird bei der Versuchsbeschreibung die entsprechende Anzahl Ohm am Rheostaten angegeben. Ihre Änderung bei Zusatz der

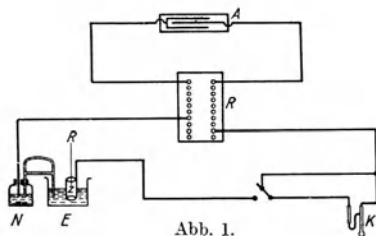


Abb. 1.

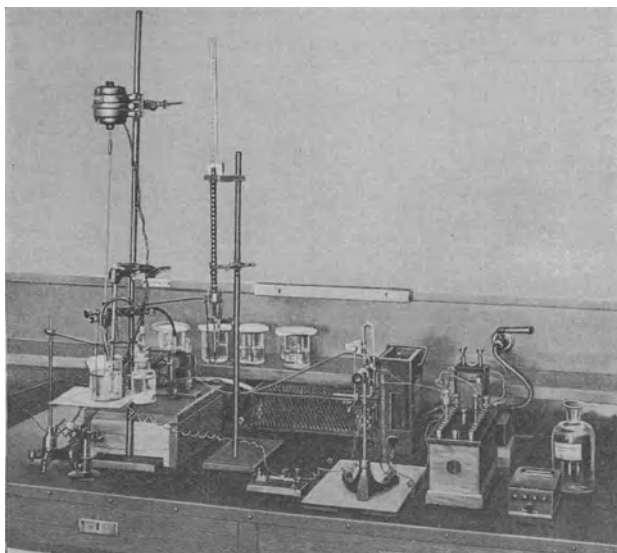


Abb. 2.

Manganatlösung ist — auf 1 ccm bezogen — unter db/da ersichtlich. Das Titrationsende, der Umschlag, wird durch das Maximum des Richtungskoeffizienten gekennzeichnet.

Die Beobachtung der obenerwähnten Reaktion erfolgte in der Weise, daß wir die fortschreitenden Potentialänderungen, hervorgerufen durch die Reduktion der

¹⁾ Nach Angaben in E. Müller: Die elektrometrische Maßanalyse. 2. Aufl. 1923.

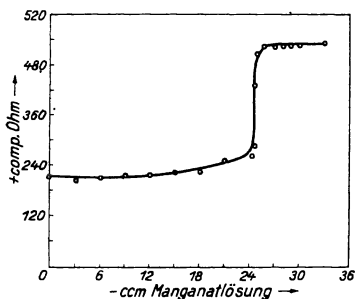


Abb. 3.

vorgelegten Oxalsäure und Oxydation der zugegebenen Manganatlösung, in schwefelsaurer Lösung feststellten.

Die Manganatlösung enthielt 0,128 Mol K_2MnO_4 i. l. Die Bestimmung des K_2MnO_4 -Gehaltes erfolgte nach der Pyrophosphatmethode, die an späterer Stelle beschrieben wird. Am freien Alkali waren 0,574 Mol KOH i. l. vorhanden. Die vorgelegte Menge normaler Oxalsäure (10 ccm) wurde mit einem Überschuß von H_2SO_4 versetzt, die Lösung auf 150 ccm aufgefüllt und auf $80^\circ C$ erhitzt. Die EK des zur Kompensation verwendeten Akkumulators betrug 1,997 Volt. Die Ablesungen der kompensierenden Ohm erfolgten zwei Minuten nach dem jeweiligen Zusatz der Manganatlösung, einer Zeitspanne, die zur konstanten Potentialeinstellung vollkommen ausreichend war.

Versuch 1.

Vorlage: 10 ccm 1 n- $H_2C_2O_4$ + 25 ccm H_2SO_4 (7,4 n-) + 115 ccm H_2O (ausgekocht). $t = 70^\circ$. $E_A = 1,997$ Volt.

Zugegeben: Manganatlösung (0,128 Mol i. l.).

Tabelle 1.

ccm K_2MnO_4	komp. Ohm	d b/d a	ccm K_2MnO_4	komp. Ohm	d b/d a
0	215		3 Tropfen	320	850
1	210	5	4 "	333	650
3	206	1	24,5	340	350
6	210	1	1 Tropfen	349	450
9	215	2	2 "	356	350
12	218	1	3 "	360	200
15	223	2	4 "	365	250
18	228	2	24,6	431	3300 Max.
21	244	6	1 Tropfen	440	450
21,5	250	4	25	508	170
24	251	1	26	524	16
24,1	259	80	27	528	4
24,2	267	80	28	530	2
24,3	274	70	29	530	
24,4	285	110	30	530	
2 Tropfen	303	500	33	532	

Der theoretische Verbrauch, für 10 ccm 1 n- $H_2C_2O_4 = 0,08$ g Atom Sauerstoff errechnet, betrug 24,59 ccm der zu untersuchenden Manganatlösung. Das Maximum des Richtungskoeffizienten trat zwischen 24,58 und 24,6 ccm ein. Es lag also hier praktisch eine vollkommene Übereinstimmung vor. Es folgen nun Wiedergaben einiger Parallelversuche, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Tabelle 2a.

Vers.-Nr.	Vorlage n- $H_2C_2O_4$ ccm	Verbrauch ccm Manganat- lösung	Maximum des Richtungskoeffizienten zwischen Ohm	Umschlagspot. Anzahl Ohm · E 1000	Abweichungen vom errechneten Wert in ccm
2	10	24,56	332—334	$\frac{398 \cdot 1,997}{1000}$ $= 0,797 \text{ Volt}$	0,03
3	10	24,53	355—435		0,06
4	10	24,57	365—488		0,02

Für das Umschlagspotential errechneten wir als Mittelwert aus den vier angeführten Versuchen 0,796 Volt gemessen gegen eine Normalkalomelelektrode.

Die Kenntnis dieses mit ε_u bezeichneten Wertes versetzt uns in die Lage, eine wesentliche Vereinfachung der Apparatur zu erreichen, und zwar auf folgende Weise:

Um zu erkennen, ob die Indikatorelektrode während der Titration den Wert ε_u angenommen hat, also den Umschlagspunkt erreicht hat, zweigt man von einem Akkumulator mit Hilfe eines Widerstandes die Spannung ab, die gleich dem gegen die Normalelektrode gemessenen Umschlagspotential ist. (Schaltungsskizze Abb. 4.)

Man schaltet nun diese Spannung gegen das galvanische Element, das aus der zu untersuchenden Lösung im Elektrolysierbecher *E* mit Indikatorelektrode und Normalelektrode *N* verbunden durch den elektrolytischen Heber *H* gebildet wird. Als Nullinstrument benutzt man ein empfindliches Galvanometer. Das oben beschriebene Element besitzt im Anfang der Reaktion ein Potential, das von dem entgegengesetzten ε_u differiert, infolgedessen schlägt das Nullinstrument aus. Das Ende der Titration wird durch Stromlosigkeit im Galvanometer angezeigt.

Unter Verwendung dieser Anordnung führten wir nun einige Versuche durch. Die verwendeten Lösungen waren dieselben wie bei den oben beschriebenen Untersuchungen.

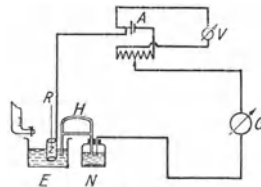


Abb. 4.

Tabelle 2b

Vers.-Nr.	Vorgelegte n-H ₂ C ₂ O ₄ ccm	Verbrauch cc-n Mang.- lösung	Entgegen- geschaltete Spannung	Abweichung vom errechneten Wert in ccm
7	10	24,73	0,797	0,14
6	10	24,80	0,797	0,19
5	10	24,96	0,797	0,10

Die Ergebnisse dieser Methode weichen von denen der vorher beschriebenen um ein wenig ab, immerhin halten sie sich in zulässigen Fehlergrenzen.

In einigen Untersuchungen, auf die wir später noch einmal zurückkommen werden, verwendeten wir die von Treadwell und Pinkoff¹⁾ angegebene Methode einer entgegengeschalteten Umschlagselektrode. Dieser Anordnung liegt das Prinzip zugrunde, eine Elektrode herzustellen, die den Wert des Umschlagspotentials konstant zeigt. Danach vereinigt man diese mit der Indikatorelektrode und schließt sie über ein Nullinstrument kurz. Es wird nun ein analoger Vorgang wie bei der Methode des entgegengeschalteten Umschlagspotentials eingeleitet.

Als Umschlagselektrode verwendeten wir eine bis zum Umschlagspunkt titrierte Lösung. In diese tauchten wir eine Platinspirale; mit einem elektrolytischen Heber wurde sie mit der zu titrierenden Lösung verbunden, die beiden Elektroden über ein Galvanometer kurzgeschlossen. Um den allzu großen Ausschlag des Zeigers zu verringern, vergrößerten wir nach einer Angabe von E. Müller den Widerstand des Hebers und damit den inneren Widerstand des Elementes durch Zusammendrücken der Schlauchverbindung des Stromschlüssels mit Hilfe eines Schraubenquetschhahnes.

¹⁾ Vgl. Erich Müller: Die elektrometrische Maßanalyse. 2. Aufl. S. 73. 1923.

Tabelle 2c.

Vers.-Nr.	Vorgelegte ccm n-H ₂ C ₂ O ₄	Verbrauchte ccm Manganatlösung	Einzelpotential der Umschlags- elektrode	Abweichung vom errechneten Wert in ccm
8	10	24,69	0,797	0,10
9	10	24,63	0,797	0,04
10	10	24,71	0,797	0,12

Diese Umschlagselektroden zeigten einige Tage lang ein konstantes Potential, änderten aber nach längerem Stehen ihren Potentialwert allmählich. Unsere Versuche, eine Elektrode mit gleichbleibendem Potential herzustellen, sind noch nicht zum Abschluß gekommen.

Zur Prüfung der optischen und potentiometrischen Indikation bei den titrimetrischen Methoden führten wir eine Reihe von Parallelversuchen mit gleichen Lösungen durch, die wir durch steigende Verdünnung einer Standardlösung gewannen. Die Ausgangslösung stammte aus dem technischen Oxydationsprozeß und enthielt 82,8 g/l K₂MnO₄ und 253 g/l KOH. Sie war vor dem Gebrauch von den darin enthaltenen Mengen Braunstein durch Filtration befreit worden. Unsere Anordnung gestattete eine gleichmäßige Erhitzung auf 80° und eine intensive Durchmischung mit Hilfe eines elektromotorisch getriebenen Glasrührers. Die vorgelegten Mengen Oxalsäure nebst Schwefelsäure usw. sowie die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Ergebnisse der Titrationsversuche.

Nr. der Lösung	Ver- dün- nungs- grad	Vorlage				Optisch				Potentiometrisch				Abwei- chung optisch potent. %
		ccm n-H ₂ C ₂ O ₄	ccm H ₂ SO ₄ 30 Proz.	ccm H ₃ PO ₄ 80 Proz.	ccm Wasser	Einzel- werte	Mittel- wert	Abwei- chung vom errechn. Mittel- wert in ccm	g/l K ₂ MnO ₄	Einzel- werte	Mittel- wert	Abwei- chung vom errechn. Mittel- wert in ccm	g/l K ₂ MnO ₄	
1	un- ver- dünnt	50	25	5	100	29,76	29,75	± 0,005	82,8	29,71 (Abb. 5)	29,71	—	82,9	— 0,12
						29,75								
2	2 fach	25	25	2,5	100	29,95	29,98	± 0,03	41,1	29,85	29,87	± 0,01	41,2	— 0,24
						29,99								
3	4 fach	10	20	2	120	30,01	23,75	± 0,02	20,75	23,71 (Abb. 6)	23,71	—	20,78	— 0,15
						23,73								
4	6 fach	10	20	2	120	23,77	35,52	± 0,57	13,87	35,65	35,65	—	13,82	+ 0,36
						35,20								
5	8 fach	5	20	2,5	125	35,54	23,42	± 0,5	10,52	23,76	23,42	± 0,5	10,52	—
						35,26								
						36,08				23,08 (Abb. 7)				
						23,0								
						23,85								

Als Ergebnis dieser Versuchsreihen kann festgestellt werden: Bei den in Frage kommenden Alkali- und Manganatgehalten der titrierten Lösungen ergibt die Titration sowohl mit optischer als auch mit potentiometrischer Indikation recht brauchbare und gut übereinstimmende Werte. Der Potentialumschlag tritt in der Regel vor der Rosafärbung der Lösung ein, man findet somit potentiometrisch etwas höhere Werte, die aber unter normalen Umständen kaum größere Abweichungen als 0,2% ergeben

dürften. Im vorliegenden Falle, wo gleichzeitig mit dem Manganatgehalt der Alkaligehalt bei wachsender Verdünnung abnahm, machten wir die Beobachtung, daß in

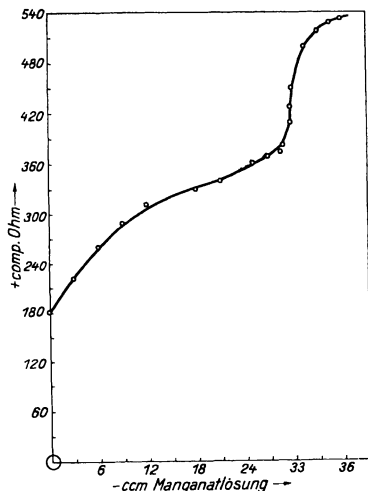


Abb. 5.

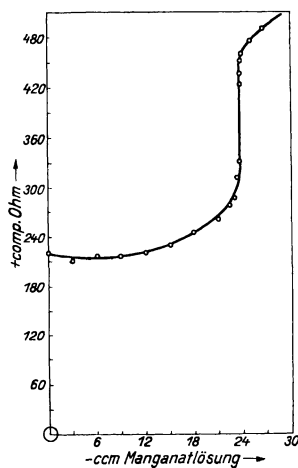


Abb. 6.

konzentrierteren Lösungen optisch recht brauchbare Umschläge erzielt wurden, während in verdünnten Lösungen die potentiometrische Methode eine markantere Indikation gestattet.

Die etwas weniger ausgeprägte Kurvenführung in Abb. 5 scheint uns in erster Linie auf Anormalitäten zurückzuführen zu sein, die aus der relativ geringen Dissoziation des KOH in so konzentrierten Lösungen entstehen.

Zur Kontrolle der titrimetrisch erzielten Resultate und zur Prüfung von ungleichmäßigen Mischungen verschiedener Manganstufen auf den Gesamt-mangangehalt bedienten wir uns einer gravimetrischen Methode. Wir wählten die Fällung als Pyrophosphat, weil sie relativ einfach ist und bei Gegenwart von viel Alkali — wie in unserem Falle — die Fehlerquellen ausschließt, die in der Adsorption von Alkali in den Manganoxiden bei den Oxydfällungen stets auftreten. Die Adsorption von Alkali haben wir näher studiert und berichten darüber weiter unten bei der Darstellung unserer Alkalibestimmungsmethode.

Wir arbeiteten nach den Angaben von Gibbs und Gooch und Austin¹⁾ und gewannen die für die Bestimmung vorgeschriebene Ausgangslösung durch Zersetzung der Manganatlösung mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung.

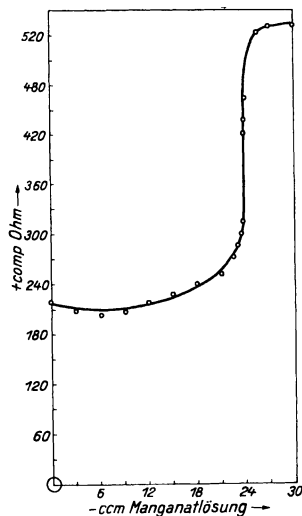
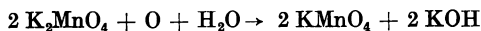


Abb. 7.

¹⁾ F. P. Treadwell: Analyt. Chemie. 7. Aufl. Bd. II, S. 106. 1917.

Die mittels dieser Methode aus den vorhin beschriebenen Standardlösungen erhaltenen Werte sind in der Tabelle am Schlusse der Arbeit angegeben.

Eine der wichtigsten Vorbedingungen für den technischen Betrieb der Manganat-oxydation ist die laufende Kontrolle des Alkaligehaltes. Aus der der Oxydation des Manganats zugrunde liegenden Gleichung



folgt, daß auf 1 Mol entstehendes Permanganat auch 1 Mol KOH gebildet wird. Bei fortschreitender Oxydation wird also der Alkaligehalt der Lauge zunehmen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich aus obiger Gleichung

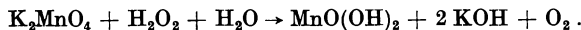
$$\frac{[\text{KMnO}_4]^2 \cdot [\text{KOH}]^2}{[\text{K}_2\text{MnO}_4]^2 \cdot (\text{O})} = K \quad \text{und} \quad [\text{KOH}] = K \cdot \frac{[\text{K}_2\text{MnO}_4] \cdot \sqrt{\text{O}}}{[\text{KMnO}_4]}.$$

Daraus folgt, daß die erforderliche oxydierende Kraft um so stärker sein muß, je höher der Alkaligehalt ansteigt bzw. daß der zunehmende Alkaligehalt immer höhere Oxydationswerte erfordert oder, elektrochemisch gesprochen, mit steigendem Alkaligehalt ein Sinken der Energieausbeute Hand in Hand geht.

Daraus ergibt sich die Wichtigkeit einer einfachen, rasch auszuführenden und zuverlässigen Alkalibestimmungsmethode. Zur Bestimmung der Alkalität verfahren wir folgendermaßen: Wir versetzten die Manganatlauge mit so viel Wasserstoff-superoxyd, bis die grüne bzw. rötliche Farbe des Manganates bzw. Permanganates verschwunden war und das Manganhydroxyd sich in braunen Flocken absetzte. Der Niederschlag wurde nach der Titration so lange gewaschen, bis kein Alkali mehr im Waschwasser vorhanden war. Dann wurde das Filtrat mit Normalsäure titriert. Der Vorgang findet seinen Ausdruck in folgenden Gleichungen:



und



Es werden also aus 1 Mol Permanganat oder 1 Mol Manganat je 1 bzw. 2 Mol KOH gebildet, die zu dem ursprünglichen Alkaligehalt der Lösung hinzutreten und die man bei der Ermittlung des ursprünglichen Alkaligehaltes mit in Rechnung stellen muß. Ferner absorbiert aber auch Mangandioxydhydrat bestimmte Mengen Kaliumhydroxyd, die selbst durch ausgiebiges Waschen nicht entfernt werden können. Diese absorbierten Mengen KOH sind in einer besonderen Reihe von Versuchen von uns ermittelt worden.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	g Mn	% Mn	Normalität der KOH	Absorb. Menge KOH in g	g absorb. KOH. g Mn
1	0,1	0,4	5-n	0,1038	1,039
2	0,2	0,8	5-n	0,2072	1,036
3	0,3	1,2	5-n	0,3108	1,036
4	0,2	0,8	4-n	0,2076	1,038
5	0,3	1,2	4-n	0,3120	1,040
6	0,5	2,0	4-n	0,5155	1,031
7	0,1	0,4	2-n	0,1036	1,036
8	0,2	0,8	2-n	0,2068	1,034
9	0,3	1,2	2-n	0,3102	1,034
10	0,1	0,4	1-n	0,1026	1,026
11	0,2	0,8	1-n	0,2082	1,001
12	0,05	0,2	0,5-n	0,0156	0,912
13	0,1	0,4	0,5-n	0,0905	0,905

Wir verfahren folgendermaßen: Aus einer gleichbleibenden abgewogenen Menge MnSO_4 fällten wir mittels H_2O_2 und einer Menge von 25 ccm KOH von bekanntem Gehalt das Mangandioxydhydrat, kochten auf, filtrierten ab und wuschen, bis das Waschwasser frei von Alkali war (Phenolphthalein!). Aus der Differenz der angewandten und im Filtrat zurücktitrierten Alkalimenge ergab sich nach Abzug der für den Säurerest erforderlichen Menge Alkali die absorbierte Menge KOH. Es zeigte sich, daß innerhalb gewisser Grenzen die Absorption einen gleichbleibenden Wert annahm (Tabelle 4).

Der ursprünglich an Mangan gebundene Säurerest konnte im Filtrat quantitativ nachgewiesen werden, Kaliumsulfat war also nicht an Mangandioxyd absorbiert. Die Berechnung des gesamten Alkalis geschieht also folgendermaßen:

Zu dem durch Titration ermittelten Alkaligehalt wird der aus der Tabelle 4 interpolierte Alkaliwert addiert und dann die dem Manganat entsprechenden Mengen Alkali subtrahiert, also

$$\text{KOH}_{(\text{ursprünglich})} = \text{KOH}_{(\text{titr.})} + \text{KOH}_{(\text{absorb.})} - \text{KOH}_{(\text{aus Manganat})}.$$

Daß wir unter Berücksichtigung dieser Berechnungen tatsächlich zu brauchbaren und gut übereinstimmenden Alkaliwerten gelangten, beweisen die in Tabelle 5 angegebenen Zahlen, die wir aus der Analyse der bei der Beschreibung der titrimetrischen Methode genannten Standardlösungen erhielten. Die Alkaliwerte stimmen bei den verschiedensten Verdünnungsgraden recht gut überein.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr. der Lösung	Verdünnungsgrad	Farbe, Aussehen der Lösung	Alkalität			Manganat gravimetrisch			Manganat, titrimetrisch						Abweichung gravim. titrim. %
			Mol/l KOH	g/l KOH	Mol/l KOH, bezogen auf ursprüngl. Konz.	g/l K_2MnO_4	Mol/l	Mol/l, bezogen auf ursprüngl. Konz.	g/l K_2MnO_4	Mol/l	Mol/l, bezogen auf ursprüngl. Konz.	g/l K_2MnO_4	Mol/l	Mol/l, bezogen auf ursprüngl. Konz.	
1	unverdünnt	grün	253	4,51	4,51	82,6	0,419	0,419	82,8	0,420	0,420	82,9	0,4205	0,420	0,3
2	2fach	grün	126,8	2,26	4,52	41,1	0,208	0,416	41,1	0,2085	0,417	41,2	0,2090	0,418	0,2
3	4fach	grün	63,4	1,13	4,52	20,6	0,1045	0,418	20,75	0,1057	0,423	20,78	0,1054	0,422	1,0
4	6fach	schwach rosa MnO_2 -Auscheid.	42,23	0,753	4,52	13,7	0,0695	0,417	13,87	0,0704	0,422	13,82	0,0701	0,421	1,0
5	8fach	schwach rosa MnO_2 -Auscheid.	31,65	0,564	4,51	10,33	0,0524	0,419	10,52	0,0534	0,427	10,52	0,0534	0,427	1,9

Die jeweils in der dritten Spalte angegebenen Zahlen sind auf die ursprüngliche Lösung umgerechnet, sie gestatten also einen direkten Vergleich aller Werte untereinander.

Berücksichtigt man nun, daß man es im vorliegenden Falle mit sehr ungleichmäßigen Laugen aus technischen (also nicht chemisch reinen) Präparaten zu tun hat, so wird man die Übereinstimmung als eine recht gute bezeichnen müssen. Im einzelnen wäre zu der Tabelle noch folgendes zu sagen:

Bestimmend für die Verteilung des Manganats und Permanganats in den Laugen ist gemäß der oben angegebenen Massenwirkungsgleichungen der Alkaligehalt. Bis

zu einer Alkalität von zweifacher Normalität stimmen gravimetrische und titrimetrische Methoden recht befriedigend überein. Bei weiterem Sinken der Alkalität (und Sinken des Gesamt-mangangehaltes) werden die Abweichungen größer, die Hydrolyse tritt stärker in Erscheinung, die Lösungen zeigen schwache Rosafärbung und geben Bodensätze von Braunstein. Die Hydrolyse schreitet beim Stehenlassen der Lösung langsam fort und kommt immer langsamer zum Stillstand, je verdünnter die Lösungen sind. Lösungen wie Nr. 5 veränderten sich beständig und zeigten auch nach Wochen noch keine Konstanz der Werte. Sie müssen also bei technischen Bestimmungen stets frisch verwendet werden. Die geschilderten Manganatbestimmungsmethoden haben nun aber einen Nachteil, sie gestatten nicht, Manganat neben Permanganat oder umgekehrt gleichzeitig zu bestimmen.

Nach vielen Versuchen gelang es uns, eine Methode zu finden, mit der wir mit recht guter Genauigkeit den Permanganatgehalt zu erfassen in der Lage sind. Sie beruht auf der quantitativen Zersetzung des Manganats mit Kohlensäure, einer Methode, die einer früher gebrauchten technischen Darstellungsweise zugrunde liegt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Demnach wird auf 1 Manganat $\frac{1}{3}$ Braunstein und $\frac{2}{3}$ Permanganat entstehen.

Nachdem wir nun durch Versuche festgestellt hatten, daß Permanganat von CO_2 nicht angegriffen wird, war die Möglichkeit gegeben, ursprüngliches und durch Kohlensäurezersetzung entstandenes Permanganat dadurch zu trennen, daß wir das entstandene aus der gleichfalls entstandenen Menge Braunstein errechneten.

Die Ausführung geschieht folgendermaßen: Wir leiten in das Gemisch Manganat-Permanganat Kohlensäure so lange ein, bis kein Braunstein mehr ausfällt, filtrieren den Braunstein durch einen Ultratiegel der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin ab, waschen aus, lösen den Braunstein in schwefliger Säure auf und fällen das Mangan als Manganpyrophosphat wie oben beschrieben. Eine unmittelbare Wägung des Braunsteins vermeiden wir, ebenfalls aus den oben angegebenen Gründen (Bildung von gemischten Oxyden, Absorption von Alkali). Gleichzeitig titrieren wir das Permanganat im Filtrat und bestimmen so das Permanganat, von dem wir dann zur Berechnung des ursprünglichen das entstandene (aus MnO_2 berechnete) abziehen. Die Versuche zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methode sind noch nicht abgeschlossen, und wir werden in einer späteren Mitteilung darauf zurückkommen. Wir hoffen, auf diese Weise die Reaktionskonstanten der Hydrolyse des Manganates, die Sackur und Taegener (s. o.) durch Potentialmessungen der Größenordnung nach ermitteln, auf rein chemischem Wege zu bestimmen.

Wir möchten zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, daß uns Herr cand. chem. Erich Naumann bei der Durchführung der Versuche aufs regste unterstützt hat und insbesondere die Ausarbeitung der Kohlensäurezersetzungsmethode entwickelte.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Kaliummanganat einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Es zeigte sich, daß bei starker Alkalikonzentration die von Aschoff angegebene Oxalsäuremethode brauchbare Werte lieferte. Wir fanden, daß ein Zusatz von Phosphorsäure eine bessere Endpunktsbestimmung gestattete.

2. Die Potentialänderungen, die bei der Titration von Manganatlösungen mit Oxalsäure an einer Platinindikatorelektrode auftreten, wurden mit Hilfe der gebräuchlichen potentiometrisch-maßanalytischen Anordnung und Arbeitsweise verfolgt und darauf eine praktische Bestimmungsmethode gegründet. Die Methoden des entgegengeschalteten Umschlagspotentials und der Umschlagselektrode wurden angewandt und als genau und leicht ausführbar befunden.

3. Die optische und die potentiometrische Endpunktsbestimmung bei der Oxalsäuremethode wurden in Lösungen bestimmter Verdünnung einer kritischen Betrachtung unterzogen. Es zeigte sich, daß beide Ausführungsformen dieser Methode innerhalb weiter Grenzen anwendbar sind, in verdünnten Lösungen aber der potentiometrischen Methode der Vorzug zu geben ist.

4. Eine Bestimmungsmethode des Alkaligehaltes in Manganatlösungen wurde ausgearbeitet, die Fehlerquellen untersucht und ausgeschaltet.

5. Es wird der Vorschlag gemacht, durch Zersetzung mit Kohlensäure eine Trennung des Manganats von Permanganat durchzuführen und diese Methode zur Feststellung der Gleichgewichtskonstante bei der Hydrolyse des Manganats anzuwenden.

Über eine Methode zur objektiven Lautsprecheruntersuchung.

Von Ferdinand Trendelenburg.

Mit 4 Textabbildungen und 1 Tafel.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 8. September 1925.

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde eine Methode zur objektiven Klangaufzeichnung mittels des Kondensatormikrophons beschrieben. Es wurden nach dieser Methode Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Sprachklänge durchgeführt. Das Kondensatormikrophon stellt einen Schallempfänger dar, dessen Amplitude im Sprachbereich (zwischen etwa 50 und 5000 sec⁻¹) proportional zur Druckamplitude des auffallenden Schalles ist. Mit geeigneten Hochfrequenzschaltungen kann die Amplitude verzerrungsfrei in einen Wechselstrom umgeformt werden, der oszillographisch registriert wird. Zeichnet man nun mit der angegebenen Kondensatormikrophonanordnung das Klangbild des primär auffallenden Klanges und mit einer zweiten identischen Kondensatormikrophonanordnung das Klangbild des von einem Lautsprecher sekundär wiedergegebenen künstlichen Klanges auf, so kann man durch Vergleich dieser beiden Klangbilder ein objektives Urteil über die Güte der Übertragung gewinnen.

Im folgenden sollen einige Untersuchungen behandelt werden, die auf diese Weise an dem von H. Riegger angegebenen elektrodynamischen Lautsprecher²⁾ mit großer Membran (Blatthaller) durchgeführt wurden.

Zur Untersuchung des primären Schallfeldes wurden Kondensatormikrophonschaltungen verwendet, die für technische Zwecke entwickelt wurden. Hierbei wurde von der a. a. O.¹⁾ beschriebenen Schwebungsmethode abgesehen — diese ist in der Bedienung für technische Zwecke zu kompliziert und bietet überdies nur eine beschränkte Verstärkungsmöglichkeit — statt dessen wurde ein Hochfrequenzsendekreis konstanter Wellenlänge und ein Hochfrequenzempfangskreis benutzt, dessen Kapazität das Kondensatormikrophon war. Die Änderungen der Kapazität des Kondensatormikrophons durch den auftreffenden Schall werden sich, wenn man sich im Ruhezustand auf der halben Höhe der Resonanzkurve befindet, in proportionale Amplitudenänderungen der Hochfrequenzwelle umwandeln. Die Hochfrequenz wird gleichgerichtet und der Niederfrequenzstrom nunmehr über einen Widerstands-

¹⁾ Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern III, 2, S. 43. Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern IV, 1, S. 1.

²⁾ H. Riegger: „Über klanggetreue Schallaufnahme, Verstärkung und Wiedergabe“. Ztschr. f. techn. Phys. 1924, Nr. 12, S. 577 ff.; „Zur Theorie des Lautsprechers“. Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern III, 2, S. 67 ff.

verstärker mit kapazitiver Übertragung geleitet, wie dies aus der Schaltungsskizze Abb. 1 zu ersehen ist. Die eben beschriebene Schaltung bringt gegenüber der Schaltung der Schwebungsmethode keine wahrnehmbaren Verzerrungen. Die Klangverteilung der mit dieser Schaltung aufgezeichneten Klänge stimmt mit der Klangverteilung der früher aufgenommenen Klangbilder völlig überein. Bemerkt sei übrigens auch, daß das Kondensatormikrophon inzwischen so umkonstruiert wurde, daß seine Fläche nur noch etwa 4 qcm (früher 19,6 qcm) beträgt, so daß es einen für alle vorkommenden Frequenzen praktisch punktförmigen Empfänger darstellt. Diese Umkonstruktion des Mikrophons hat an der Kurvenform der aufgezeichneten Klangbilder nichts geändert, der Vergleich der im folgenden aufgenommenen und analysierten Klänge mit den in früheren Arbeiten aufgezeichneten Klangbildern zeigt dies ohne weiteres.

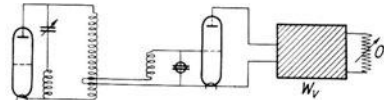


Abb. 1. Schaltung des Kondensatormikrophons.

Die Lautsprecheruntersuchung wurde nun in folgender Weise durchgeführt (Abb. 2).

Im Raum 1 stand das Aufnahmемикrophon M_1 und der Vorverstärker V_1 . Der auf diesen folgende Verstärker V_1' steuert einmal das Rohr R_1 , dessen Anodenstrom unmittelbar die Oszillographenschleife O_1 durchfließt. Ein anderer Zweig steuert das Rohr R_2 , an diesem Rohr liegt der Lautsprecher, der in einem anderen Raum 2 aufgestellt ist. Dieser Raum ist zur Vermeidung von Störungen durch reflektierte Wellen allseits mit Decken ausgekleidet. In ihm befindet sich — etwa in gleicher Entfernung wie die Entfernung des Aufnahmемикrophons M_1 von der Versuchsperson ($1-1\frac{1}{2}$ m) das zweite Mikrophon, das über eine der ersten identische Schaltung auf eine zweite Oszillographenschleife arbeitet. Es ist klar, daß die auf diese Weise aufgenommenen Klangbilder des sekundären und primären Klangbildes zunächst nur über die Güte der Gesamtübertragung Mikrophon-Verstärker-Lautsprecher aussagt. Nun stellt aber das Kondensatormikrophon einen Schallempfänger dar, dessen Amplitude im ganzen Sprachbereich proportional dem Druck des Schalles ist, ohne einen Frequenzgang zu besitzen¹⁾. Die Verstärkerschaltung arbeitet verzerrungsfrei, man kann somit aus dem Vergleich der beiden Klangbilder unmittelbar auf die Güte des Lautsprechers schließen.

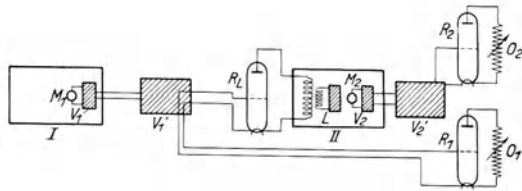
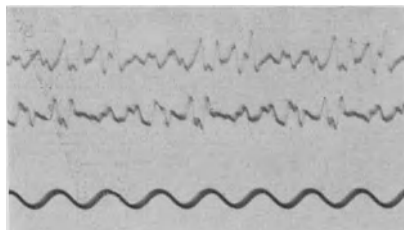


Abb. 2. Objektive Lautsprecherprüfung.

Oszillogramm 1 zeigt eine derartige objektive Güteuntersuchung (Vokal A). Die Klangbilder des natürlichen und des künstlichen Klanges sind auch äußerlich recht ähnlich, gewisse Unterschiede treten natürlich durch die in beiden Kurvenbildern

¹⁾ Mit dem Kondensatormikrophon nach H. Riegger wurde erstmalig die feinere Struktur der Vokale A, O und U bei 3000 Sek. aufgezeichnet. In der Arbeit J. B. Crandall und C. F. Sacia, A dynamical study of the vowel sounds Bell system techn., Journ. Bd. 3, Nr. 2, 1924 sind Klangverteilungen verzeichnet, die mit dem Kondensatormikrophon nach Wente aufgenommen wurden. In diesen Klangverteilungen sind die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Teiltöne einschließlich dieser hohen Gebiete auch quantitativ nahezu die gleichen, wie bei meinen Aufnahmen. Kleine Abweichungen erklären sich auf Grund der Tatsache, daß dort gesprochene Vokale und nicht, wie bei meinen Aufnahmen gesungene Vokalklänge untersucht wurden.

Vokal A. Grundton 188 sec^{-1}

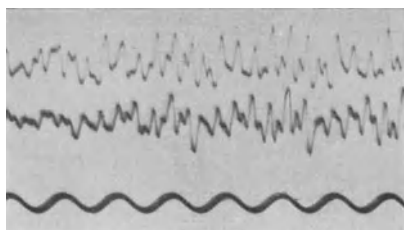


Blatthaller

natürlicher Klang

495 sec^{-1}

R uvulare

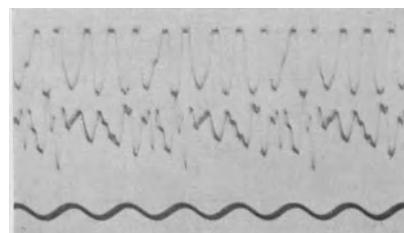


Blatthaller

natürlicher Klang

485 sec^{-1}

Vokal A. Grundton 186 sec^{-1}

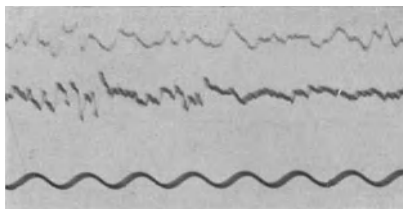


elektromagnetischer
Trichterlautsprecher

natürlicher Klang

425 sec^{-1}

R uvulare



elektromagnetischer
Trichterlautsprecher

natürlicher Klang

435 sec^{-1}

Bemerkungen: Der zeitliche Anfang aller Klangbilder befindet sich rechts, das Ende links.

verschiedenen Phasenwinkel der einzelnen Teiltöne auf, diese sind jedoch bekanntlich für die Klangempfindung ohne jede Bedeutung.

Die Übereinstimmung wird besonders deutlich, wenn man die Kurven nach Fourier analysiert. Die berechneten Fourier-Koeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und auch in einem Diagramm der Klangverteilung anschaulich dargestellt. Die Übereinstimmung ist gut, größere Abweichungen zeigen nur die tieferen Tonlagen, hier ist die Klangfarbe der Wiedergabe objektiv als zu dumpf erkenntlich. Der relative Fehler der Druckamplituden beträgt etwa 2:1. Dieser Fehler ist subjektiv äußerst gering, da das Ohr bekanntlich logarithmische Empfindlichkeit besitzt.

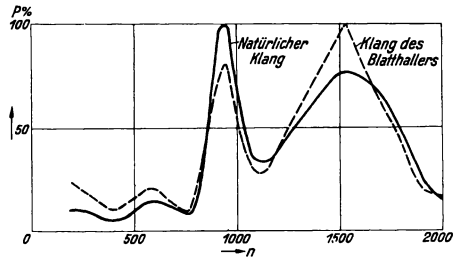


Abb. 3. Klangverteilung des Vokal A mit Blatthaller.

Klangverteilung des Blatthallers, Vokal A.

Frequenz	188	376	564	752	940	1128	1316	1504	1692	1880	2068
Kondensatormikrophon allein	11,2	5,7	15,4	8,5	100,0	34,0	56,4	78,0	69,5	30,3	13,7
Blatthaller	26,4	12,0	23,7	6,7	82,0	28,0	62,5	100,0	66,0	22,0	18,8

Die Druckamplituden sind in Prozenten der Amplitude der am stärksten vertretenen Teiltöne eingetragen.

Ein weiteres Oszillogramm zeigt das R uvulare — auch in diesen Fällen ist bis zu hohen Teiltönen die Übereinstimmung gut — wenn auch noch in dem künstlichen Klang die tieferen Lagen stärker vertreten sind.

Es sei hier bemerkt, daß auf Kompensation des Frequenzganges mit künstlichen Mitteln zunächst völlig verzichtet worden ist, dieses ist technisch leicht zu erreichen, so daß es gelingen wird, auf diese Weise die Lautsprecher Güte noch zu verbessern.

Völlig anders gestaltet sich der objektive Befund, wenn man statt des Blatthallers einen gewöhnlichen elektromagnetischen Trichterlautsprecher einsetzt. Hier gibt Oszillogramm das primäre und sekundäre Klangbild des Vokals A wieder. Während der primäre Klang (der dem A eigentümliche Feinstruktur (Gebiet um 3000!) aufweist, ist hiervon in dem Klang des Trichterlautsprechers fast nichts mehr zu sehen — auch die tiefen Lagen fehlen völlig — der vom Trichterlautsprecher wiedergegebene Klang zeigt nahezu allein einen Teilton bei 800: den eigentlichen A-Formant. Der Klangcharakter als solcher ist subjektiv auch im Trichterlautsprecher zu erkennen, man sieht, wie weit die Verzerrung objektiv getrieben werden kann, ohne daß dem Ohr der psychologische Eindruck des betreffenden Klangcharakters genommen wird. Die Feinheiten der persönlichen Klangfarbe gehen dem Klang allerdings auch subjektiv nahezu verloren.

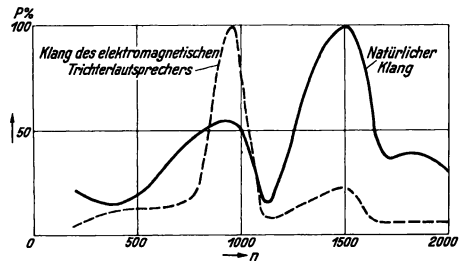


Abb. 4. Klangverteilung des Vokal A mit elektromagnetischem Trichterlautsprecher.

Die Fourier-Analyse in der folgenden Tabelle und das Diagramm der Klangverteilung geben über diese Verhältnisse noch besser Auskunft.

Klangverteilung eines elektromagnetischen Trichterlautsprechers Vokal A.

Frequenz	186	372	558	744	930	1116	1302	1488	1674	1860	2046
Kondensatormikrophon allein	21,5	14,4	25,8	46,5	55,6	13,4	76,2	100,0	37,0	39,1	21,9
Trichterlautsprecher	4,9	11,5	11,0	15,6	100,0	8,6	15,3	24,3	7,1	8,8	7,5

Auch die Klangbilder des vom Trichterlautsprecher wiedergegebenen *R* uvulare zeigen die Verzerrungen, die Trichter und Membran hineinbringen.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Brauchbarkeit der Methode der objektiven Klangaufzeichnung für die Beurteilung der Güte der Klangwiedergabe zu zeigen.

Die Methode liefert mit einer einzigen photographischen Aufnahme einen objektiven Aufschluß über die Leistungsfähigkeit der Wiedergabe — die zeitraubende Fourier-Analyse läßt sich überdies in den meisten Fällen, in denen dem geübten Auge die Strukturverschiedenheiten der aufgezeichneten Kurven ohne weiteres klar sind, ersparen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur objektiven Lautsprecheruntersuchung beschrieben. Der primär auffallende Klang und der vom Lautsprecher sekundär wiedergegebene Klang werden mit gleichartigen Kondensatormikrophonschaltungen gleichzeitig aufgezeichnet. Die Struktur der einzelnen Klangbilder gibt objektiven Aufschluß über die Güte der Lautsprecherübertragung.

An verschiedenen Sprachklängen wird die Güte eines elektrodynamischen Lautsprechers (des Blatthallers) geprüft, zum Vergleich wird auch ein gewöhnlicher elektromagnetischer Trichterlautsprecher untersucht.

Akustische und physiologische Beobachtungen am Lautsprecher.

Von Hermann Backhaus und Ferdinand Trendelenburg.

Mit 1 Textabbildung.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 8. September 1925.

Die Übertragung von Sprache und Musik von einem Raum in einen anderen erfordert die Berücksichtigung einer Reihe von akustischen Tatsachen. Handelt es sich z. B. darum, das Zusammenspiel mehrerer Musikinstrumente oder ein Orchesterstück an anderer Stelle gut zu reproduzieren, so muß die früher aufgestellte Bedingung¹⁾ „daß das sekundäre Klangbild dem primären in der Amplitudenverteilung identisch gleich“, in einigen Punkten schärfer präzisiert werden. Hierher gehört zuerst die Frage des Einflusses der Raumakustik des Musikaufnahmerraumes und des Lautsprecher-Wiedergaberraumes. Es sei vorausgeschickt, daß man zur Durchführung solcher Untersuchungen Übertragungssysteme gebrauchen muß, deren Eigenschaften an sich eine möglichst naturgetreue Wiedergabe gestatten; so wollen wir auch zunächst für alle weiteren Betrachtungen voraussetzen, daß unser Übertragungssystem im physikalischen Sinne einwandfrei arbeitet, so daß tatsächlich das Klangbild unmittelbar am Aufnahmemikrophon und das Klangbild des vom Lautsprecher abgestrahlten sekundären Klanges gleiche Klangverteilung besitzt. Es sollen also die Amplitudenverhältnisse der sämtlichen den primären Klang formenden Teiltöne den Amplitudenverhältnissen der Teiltöne des sekundären Klanges gleichen.

Die Klangverteilung des zur Übertragung gelangenden Musikstückes in einem betrachteten Zeitmoment sei A . Hierbei stellen wir uns zunächst vor, daß jede Rückwirkung von den Wänden aus, also jeder raumakustische Einfluß fehlt, näherungsweise ließe sich das z. B. physikalisch dadurch verifizieren, daß das Musikstück im Freien und weit entfernt von allen reflektierenden Objekten gespielt wird. Dann wird der Schallempfänger diese Verteilung A aufnehmen und ein ideal arbeitender Lautsprecher wird sie als Verteilung $c \cdot A$ in den Lautsprecherraum hineinsenden, hierbei ist c eine frequenzunabhängige Konstante, die nur von dem Grade der Verstärkung und dem Wirkungsgrad der Anordnung herrührt. Im Lautsprecherraum wird nun die Verteilung $c \cdot A$ durch die Raumakustik dieses Raumes selber beeinflusst. Der Einfluß besitzt den Wert A_L , dem Ohr kommt dann subjektiv die Klangverteilung $c \cdot A + A_L$ zu Gehör — diese würde nun tatsächlich (wenn $c = 1$ ist, und von später

¹⁾ F. Trendelenburg, Objektive Klangaufzeichnung mittels des Kondensatormikrophons. Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern III, 2, S. 65.

zu behandelnden Einschränkungen abgesehen) der Klangverteilung entsprechen, die das Originalorchester bei der betreffenden Raumakustik des Lautsprecherwiedergaberaumes hervorbringen würde. Wie liegt nun aber der Fall, wenn der Musikaufnahmeraum selbst Raumakustik besitzt? Dann superponiert sich infolge der Wirkung dieser Raumakustik die Komponente A_M der ursprünglichen ungestörten Klangverteilung A . Der Lautsprecher gibt die Klangverteilung $c \cdot (A + A_M)$ in den Wiedergaberaum, so daß das Gehör zum Schluß die Klangverteilung $c \cdot A + c \cdot A_M + A_L$ empfindet. Hierbei rührt der Term $c \cdot A_M$ allein von der Akustik des Musikaufnahmeraumes her. Das Gehör ist durch Erinnerung an die Klangverteilung des Orchesters als solches gewöhnt, es kann die Raumakustik des Lautsprecher-raumes aus Erfahrung einschätzen, das Auftreten der Einflüsse der Raumakustik des Musikaufnahmeraumes, den es nicht kennt, muß es jedoch als unnatürlich empfinden.

Die subjektive Bedeutung der Einflüsse der Raumakustik des Aufnahmeraumes wächst mit der Güte der Lautsprecherübertragung — je mehr dem Gehör eine natürliche Klangverteilung vorgetäuscht wird, d. h. je weniger Abweichungen die Übertragung und die Wiedergabe gegenüber dem natürlichen Klang hineinbringen, um so mehr empfindet es noch diese störenden Entstellungen. Die Einflüsse der Raumakustik des Musikaufnahmeraumes lassen sich bekanntlich durch schallabsorbierende Mittel (Wand- und Deckenbekleidung) sehr zurückdrängen, es ist dies eine für Lautsprecherübertragungen aus dem genannten Grunde besonders wichtige Maßnahme. Gleichzeitig sei hier betont, daß man vermeiden muß, zu kleine Räume zu verwenden, da sonst die Nähe der absorbierenden Mittel die ungestörte Klangbildung der Musikinstrumente stark beeinflußt.

Wir wollen uns jetzt der Frage der absoluten Intensität zuwenden. Bleibt ein Klang, der, physikalisch betrachtet, bei Steigerung der absoluten Intensität eine genau gleiche relative Verteilung der einzelnen Teiltöne beibehält, bei dieser Intensitätssteigerung in seiner Klangfarbe auch subjektiv identisch? Der Versuch ergibt, daß die Klangfarbe z. B. der menschlichen Stimme immer dumpfer wird, wenn man die Intensität über die natürliche Intensität hinaus steigert. Schließt man die Ohren durch Auflegen der Hände oder entfernt man sich von der Schallquelle bis in eine Zone ungefähr natürlicher Intensität, so verschwindet der Effekt, der Klang nimmt seine natürliche Klangfarbe wieder an. Die Erklärung zu diesem Effekt liegt in den quadratischen Eigenschaften des Trommelfells als Schallempfänger: es besitzt eine Direktionskraft, welche von der Amplitude in erheblichem Maße abhängig ist, so daß in der Differentialgleichung der erzwungenen Schwingung Glieder auftreten, die in der Elongation quadratisch sind. Dies ergibt bekanntlich in der Lösung der Differentialgleichung Frequenzen, die sich aus den auffallenden Frequenzen linear zusammensetzen (Kombinationstöne). Hiervon machen sich die Differenztöne besonders bemerkbar.

Die Theorie der Kombinationstöne nach Helmholtz¹⁾ liefert folgendes Ergebnis über die Stärke dieser Töne:

Die Bewegungsgleichung des schwingenden Systems sei:

$$-m \frac{d^2 x}{dt^2} + ax + bx^2 + f \sin(p \cdot t) + g(\sin qt + c) = 0.$$

¹⁾ H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen. 6. Aufl. 1913. Beilage XII. S. 646 ff.

Es sei überdies

$$u = \frac{k \cdot f}{m p^2 - a},$$

$$v = \frac{k \cdot g}{m q^2 - a}.$$

Die Kombinationstöne $p - q$ und $p + q$, um die es sich hier handelt, treten mit der Amplitude auf:

$$\frac{u \cdot v}{m(p - q)^2 - a} \cos(p - q)t,$$

$$\frac{u \cdot v}{m(p + q)^2 - a} \cos(p + q)t.$$

Der Eigenton $\sqrt{\frac{a}{m}}$ des schwingenden Systems (Trommelfell mit Gehörknöchelchen) kann tiefer als $p + q$ angenommen werden, daher wird der Term mit der Frequenz $p - q$: der Differenzton, die weitaus stärkere Intensität besitzen. Die Theorie zeigt, daß bei Anwachsen von u und v der Differenzton im Verhältnis $u \cdot v$, also sehr stark, steigt. Dies erklärt das überraschend schnelle Überhandnehmen der subjektiv dumpfen Klangempfindung bei zu großer absoluter Intensität — eine Empfindung, die noch dadurch gesteigert wird, daß immer neue Kombinationstöne, die vorher gar nicht gehört wurden, über den Schwellenwert der Gehörempfindung herauskommen.

Die richtige Einstellung der absoluten Intensität¹⁾ ist daher für alle Lautsprechervorführungen von ausschlaggebender Bedeutung, selbst verhältnismäßig kleine Veränderungen der Lautstärke rufen bereits eine merkbare Verschiebung der Klangfarbe hervor.

Eine dritte Frage physiologisch-akustischer Natur wird aufgeworfen, wenn man die Empfindlichkeit betrachtet, mit der das menschliche Ohr die Richtung einer ankommenden Schallwelle wahrzunehmen versteht. Die Richtungsempfindlichkeit des Gehörsinns beruht bekanntlich auf einem Phaseneffekt. Die Abbildung möge dies zeigen. In allen Fällen, wo die Schallquelle sich nicht auf dem Mittellot der Verbindungslinie beider Rohre befindet, erreicht eine eintreffende Schallwelle beide Ohren nicht zu gleichen Zeitpunkten. Der Gangunterschied betrage Δs , der Zeitunterschied ist dann $\Delta t = \frac{\Delta s}{v}$, wobei v die Schallgeschwindigkeit ist. Der Schwellenwert dieses Richtungssinnes liegt nach Untersuchungen von v. Hornbostel²⁾ und Wertheimer bei dem Wert:

$$\Delta s = 0,5 \text{ bis } 1 \text{ cm}, \quad \Delta t = 1,5 \text{ bis } 3 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

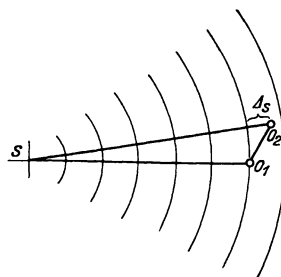


Abb. 1. Richtungsempfindung des Gehörs.

¹⁾ Unabhängig von uns wurde auf den Einfluß des absoluten Wertes der Intensität für die subjektive Klangempfindung auch von anderer Seite hingewiesen, vgl. L. C. Pockock, *Reproduction in Radio. Some conditions essential for faithfulness. Electrician* 93. S. 411—412. 1924. Vgl. auch Referat von J. Zenneck, *Jahrb. f. drahtl. Tel.* Bd. 25, Heft 5, S. 143. 1925.

²⁾ Vgl. hierzu E. M. v. Hornbostel, *Physiologische Akustik, Jahresbericht über die gesamte Physiologie* 1920 und 1922.

Die angegebenen Werte zeigen, daß der Richtungssinn außerordentlich empfindlich ist. Aus diesem Grunde müssen Unterschiede in der Schallwellenkonfiguration gegenüber dem Schallfeld des natürlichen Klanges auch subjektiv gut empfunden werden. So wird z. B. die Klangempfindung bei Orchesterspiel, bei dem die einzelnen Schallquellen naturgemäß räumlich auseinanderliegen, anders sein als bei einer auch noch so vollendeten Wiedergabe, die von einem einzigen Lautsprecher herrührt. Eine Steuerung räumlich im Wiedergaberaum entsprechend der geometrischen Konfiguration des Originalorchesters verteilter Einzellautsprecher, die ihrerseits von Einzelinstrumenten besprochen werden, kommt natürlich nicht in Frage. Umgekehrt muß die Sprachwiedergabe durch einen Lautsprecher mit größerer Membran, also durch eine flächenhaft verteilte Schallquelle solange anders als die Originalsprache klingen, als der Unterschied der zwischen der von der Schallquelle gestrahlten nahezu ebenen Welle gegenüber der von dem Sprecher gestrahlten Kugelwelle größer ist als der oben angegebene Schwellenwert des Gangunterschiedes.

Zusammenfassung.

Es werden akustische und physiologische Beobachtungen an Lautsprechern besprochen. Insbesondere wird auf den Einfluß der Raumakustik des Musikaufnahmerraumes auf die naturgetreue Wiedergabe in einem anderen Raum hingewiesen. Es wird mitgeteilt, daß für eine naturgetreue Klangübertragung auch eine im absoluten Maß richtige Schallintensität gefordert werden muß, da sich sonst der subjektiv empfundene Charakter der Klangfarbe durch die quadratischen und Schwellenwerteigenschaften des Gehörs ändert. Es wird auf Einflüsse hingewiesen, die durch den gut ausgebildeten Richtungssinn des Gehörs in der subjektiven Klangbeurteilung entstehen.

Über Ausgleichsvorgänge an kurzen Siebketten.

Von Hermann Backhaus.

Mit 14 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 21. Oktober 1925.

1

Für die praktische Anwendung von Siebketten ist von großer Wichtigkeit die theoretische Beherrschung der Ein- und Ausschwingvorgänge. Diese Frage ist daher bereits mehrfach zum Gegenstand eingehender theoretischer Untersuchungen gemacht worden. Die Arbeiten, die hier hauptsächlich in Betracht kommen, stammen von K. W. Wagner¹⁾ und von Carson und Zobel²⁾. Diese Arbeiten haben für die Kenntnis der Ausgleichsvorgänge an Siebketten sehr wertvolles Material gebracht. Es fehlt aber eine einfache Rechenregel, nach der man mit einiger Annäherung die Dauer von Ausgleichsvorgängen, auf die es ja in der Hauptsache ankommt, berechnen kann. Diesem Zweck soll eine Arbeit von K. Küpfmüller³⁾ dienen, der das interessante Resultat gefunden hat, daß für unendlich lange Ketten die Dauer des Einschwingvorganges sich darstellen läßt durch das Verhältnis einer Konstanten zur Lochbreite. Er hat diese Formel auch mit Erfolg auf einige endliche Ketten praktisch angewendet. In seiner Arbeit „Über Kettenleiter“⁴⁾ ist nun H. Riegger auf Grund von physikalischen Überlegungen zu der Ansicht gekommen, daß die Dauer von Ausgleichsvorgängen bestimmt wird durch das mittlere Dekrement der die Kette bildenden Schwingungskreise. Auf den ersten Blick könnte man glauben, daß hier ein Widerspruch besteht. Wir werden aber später erkennen, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr bei zwei- und dreigliedrigen Sieben die von K. Küpfmüller angegebene Regel ein Spezialfall für lose Kopplung ist.

Es sollen nun im folgenden Rechnungen mitgeteilt werden, die für zwei- und dreigliedrige Siebe angestellt worden sind, und es soll der Versuch gemacht werden, eine einfache, allgemein gültige Berechnungsregel für die Dauer von Ausgleichsvorgängen daraus abzuleiten. Für zweigliedrige Siebe sind solche Rechnungen schon mehrfach ausgeführt worden, u. a. von G. Krause und H. Goehring⁵⁾; ich habe auch diesen Fall hier noch einmal behandelt, weil er es gestattet, die charakteristischen Merkmale von Ausgleichsvorgängen besonders einfach zu diskutieren.

¹⁾ K. W. Wagner: Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern Bd. 2, S. 187.

²⁾ I. R. Carson u. O. I. Zobel: Bell System. Techn. Journ. Juli 1923.

³⁾ K. Küpfmüller: E.N.T. Bd. 1, H. 5. 1924.

⁴⁾ Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern Bd. 1, H. 3, S. 127—162.

⁵⁾ G. Krause u. H. Goehring: Unveröffentlicht.

Die Problemstellung soll, um die Rechnung nicht zu sehr zu komplizieren, möglichst vereinfacht werden. Zunächst soll angenommen werden, daß die einzelnen Glieder der betrachteten Siebketten aufeinander abgestimmt sind, ohne jedoch identischen Aufbau der einzelnen Schwingungskreise vorauszusetzen. Die Frequenz der eingepprägten Kraft sei gleich dieser gemeinsamen Eigenfrequenz. Diese Forderung entspricht dem hauptsächlich interessierenden Fall. Die Phase der eingepprägten Kraft ist für die Amplitude der Ausgleichsvorgänge, auf die es uns allein ankommt, nicht von Belang. Wir wollen also diese Phase stets so annehmen, wie es für die Rechnung am bequemsten ist.

2.

Es werde eine Kette nach Abb. 1 betrachtet.

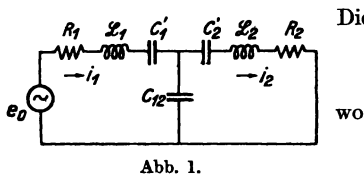


Abb. 1.

Die Kette sei abgestimmt, d. h. es sei:

$$\omega_0 = \omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} = \omega_2 = \frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}},$$

wo

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C'_1} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C'_2} + \frac{1}{C_{12}}$$

ist. Weiter seien die Dämpfungen der beiden Kreise einander gleich, also:

$$D_1 = \frac{R_1}{\omega_0 L_1} = D_2 = \frac{R_2}{\omega_0 L_2} = D.$$

Im übrigen kann die Kette beliebig gebaut sein.

Die Annahme einer kapazitiven Kopplung bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, denn M. Wien¹⁾ hat gezeigt, daß man den Fall der induktiven Kopplung hierauf zurückführen kann. Die abgeleiteten Formeln gelten also sowohl für kapazitive als für induktive Kopplung.

Wir haben die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$e_0 = R_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + \frac{1}{C_1} \int i_1 dt - \frac{1}{C_{12}} \int i_2 dt,$$

$$0 = R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + \frac{1}{C_2} \int i_2 dt - \frac{1}{C_{12}} \int i_1 dt.$$

Setzen wir: $e_0 = E_0 \cdot e^{pt}$ und machen den Ansatz:

$$i_1 = J_1 e^{pt}, \quad i_2 = J_2 e^{pt},$$

so folgt:

$$E_0 = \left(R_1 + p L_1 + \frac{1}{C_1 p} \right) J_1 - \frac{1}{C_{12} p} J_2,$$

$$0 = \left(R_2 + p L_2 + \frac{1}{C_2 p} \right) J_2 - \frac{1}{C_{12} p} J_1.$$

Durch Elimination von J_1 ergibt sich:

$$E_0 = \frac{\left(R_1 + p L_1 + \frac{1}{C_1 p} \right) \left(R_2 + p L_2 + \frac{1}{C_2 p} \right) - \frac{1}{C_{12}^2 p^2}}{\frac{1}{C_{12} p}} J_2 = Z(p) J_2. \quad (1)$$

¹⁾ M. Wien: Wied. Ann. Bd. 61, S. 177. 1897.

Zur Auflösung der Differentialgleichungen wollen wir uns der bekannten Heaviside-schen Regel¹⁾ bedienen. Danach ist dann der zeitliche Verlauf von i_2 beim Einsetzen einer sinusförmigen EMK, nach dem wir zu fragen haben, bestimmt durch:

$$i_2 = \frac{E_0 e^{i\omega t}}{Z(i\omega)} + \sum_{k=1}^n \frac{E_0 e^{p_k t}}{(p_k - i\omega)[Z'(p)]_{p=p_k}}. \quad (2)$$

Da wir dem Parameter p den Wert $i\omega$ beilegen, müssen wir später im Resultat den imaginären Teil aussondern.

In (2) ist ω die Winkelfrequenz der eingepprägten Kraft, die wir gleich der Eigenfrequenz ω_0 setzen wollen, eine Annahme, die ja dem praktischen Bedürfnis am meisten entspricht; die Funktion Z ist durch die Gl. (1) definiert, und p_k , worin $k=1, 2 \dots n$ ist, sind die Wurzeln der Gleichung: $Z(p) = 0$. Diese Gleichung wird nach einfacher Umformung:

$$p^4 + p^3 \left(\frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2} \right) + p^2 \left(\frac{R_1 R_2}{L_1 L_2} + \frac{1}{L_1 C_1} + \frac{1}{L_2 C_2} \right) + p \left(\frac{R_1}{L_1} \frac{1}{L_2 C_2} + \frac{R_2}{L_2} \frac{1}{L_1 C_1} \right) + \frac{1}{L_1 C_1} \frac{1}{L_2 C_2} \left(1 - \frac{C_1 C_2}{C_{12}^2} \right) = 0,$$

und unter Berücksichtigung der Voraussetzungen:

$$\frac{R_1}{\omega_0 L_1} = D_1 = \frac{R_2}{\omega_0 L_2} = D_2 = D, \quad \frac{1}{L_1 C_1} = \omega_1^2 = \frac{1}{L_2 C_2} = \omega_2^2 = \omega_0^2:$$

$$p^4 + p^3 \cdot 2\omega_0 D + p^2 \cdot \omega_0^2 (2 + D^2) + p \cdot 2\omega_0^3 D + \omega_0^4 (1 - K_{12}^2) = 0,$$

wenn wir, wie üblich, den Kopplungskoeffizienten

$$\frac{C_1 C_2}{C_{12}^2} = K_{12}^2$$

definieren.

Befreit man diese Gleichung durch die Substitution: $x = p + \omega_0 D$ von dem Glied mit p^3 , so ergibt sich:

$$x^4 + 2\omega_0 \left(1 - \frac{D^2}{4} \right) x^2 + \omega_0^4 \left(1 - \frac{D^2}{4} - K_{12}^2 \right) = 0$$

mit den Lösungen:

$$x = \pm i\omega_0 \sqrt{1 - \frac{D^2}{4} \pm K_{12}}.$$

und somit ist:

$$p = -\omega_0 \left(\frac{D}{2} \pm i \sqrt{1 - \frac{D^2}{4} \pm K_{12}} \right) = -\omega_0 \left(\frac{D}{2} \pm i\nu_1 \right) \\ \text{bzw.} \quad = -\omega_0 \left(\frac{D}{2} \pm i\nu_2 \right),$$

wo

$$\nu_1 = \sqrt{1 - \frac{D^2}{4} + K_{12}}, \quad \nu_2 = \sqrt{1 - \frac{D^2}{4} - K_{12}}$$

ist.

¹⁾ W. Deutsch: Arch. Elektrot. Bd. VI, H. 7, S. 225. 1918.

Es handelt sich nun weiter darum, für die vier Wurzelwerte die Summenglieder in Gl. (2) zu bilden. Man findet zunächst:

$$Z'(p) = \frac{1}{C_{12} \omega_0^4 K_{12}^2} \left[3 p^2 + 4 p \omega_0 D + \omega_0^2 (2 + D^2) - \frac{\omega_0^4}{p^2} (1 - K_{12}^2) \right].$$

Durch Einsetzen und einfache Umrechnung folgt dann:

$$Z'(p_1) = \frac{-2 \nu_1 (2 \nu_1 + i D)}{\omega_0^2 C_{12} K_{12} (1 + K_{12})},$$

$$Z'(p_2) = \frac{-2 \nu_1 (2 \nu_1 - i D)}{\omega_0^2 C_{12} K_{12} (1 + K_{12})},$$

$$Z'(p_3) = \frac{2 \nu_2 (2 \nu_2 + i D)}{\omega_0^2 C_{12} K_{12} (1 - K_{12})},$$

$$Z'(p_4) = \frac{2 \nu_2 (2 \nu_2 - i D)}{\omega_0^2 C_{12} K_{12} (1 - K_{12})}$$

und

$$\frac{1}{(p_1 - i \omega_0) Z'(p_1)} = - \frac{\omega_0 C_{12} K_{12} [D + 2 i (1 + \nu_1 + K_{12})]}{8 \nu_1 (2 + 2 \nu_1 + K_{12})},$$

$$\frac{1}{(p_2 - i \omega_0) Z'(p_2)} = + \frac{\omega_0 C_{12} K_{12} [D + 2 i (1 - \nu_1 + K_{12})]}{8 \nu_1 (2 - 2 \nu_1 + K_{12})},$$

$$\frac{1}{(p_3 - i \omega_0) Z'(p_3)} = + \frac{\omega_0 C_{12} K_{12} [D + 2 i (1 + \nu_2 - K_{12})]}{8 \nu_2 (2 + 2 \nu_2 - K_{12})},$$

$$\frac{1}{(p_4 - i \omega_0) Z'(p_4)} = - \frac{\omega_0 C_{12} K_{12} [D + 2 i (1 - \nu_2 - K_{12})]}{8 \nu_2 (2 - 2 \nu_2 - K_{12})}.$$

Wir gehen nun dazu über, die Summation nach (2) auszuführen. Dabei wollen wir gleich den imaginären Teil aussondern. Das erste Glied in (2) ergibt:

$$\operatorname{Im} \left(\frac{E_0 e^{i \omega_0 t}}{Z(i \omega_0)} \right) = - \frac{E_0 \cos \omega_0 t \frac{1}{\omega_0 C_{12}}}{R_1 R_2 + \frac{1}{\omega_0^2 C_{12}^2}} \cos \omega_0 t = - \frac{E_0 m_{12}}{\sqrt{R_1 R_2} (1 + m_{12}^2)} \cos \omega_0 t,$$

wenn wir $m_{12} = \frac{K_{12}}{D}$ setzen. Das ist der stationäre Strom im zweiten Gliede. Er ist gegenüber der EMK. um $-\frac{\pi}{2}$ in der Phase verschoben. Für die Summation der Glieder unter dem Summenzeichen wollen wir die ersten beiden und die letzten beiden Glieder zusammenfassen und erhalten dann:

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \left(\sum_{k=1}^2 \right) &= \frac{E_0 e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \omega_0 C_{12} K_{12} \sqrt{1 + K_{12}}}{2 \nu_1 \sqrt{K_{12}^2 + D^2}} \cos(\omega_0 \nu_1 t - \varphi_1) \\ &= \frac{E_0 e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{\sqrt{1 + K_{12}}}{2 \nu_1 \sqrt{1 + m_{12}^2}} \cos(\omega_0 \nu_1 t - \varphi_1); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Im} \left(\sum_{k=3}^4 \right) &= \frac{E_0 e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \omega_0 C_{12} K_{12} \sqrt{1-K_{12}}}{2 \nu_2 \sqrt{K_{12}^2 + D^2}} \cos(\omega_0 \nu_2 t + \varphi_2) \\
 &= \frac{E_0 e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{\sqrt{1-K_{12}}}{2 \nu_2 \sqrt{1+m_{12}^2}} \cos(\omega_0 \nu_2 t + \varphi_2)
 \end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned}
 \sin \varphi_1 &= \frac{2D(2+K_{12})}{4\sqrt{(1+K_{12})(K_{12}^2+D^2)}}; & \cos \varphi_1 &= \frac{4\nu_1 K_{12}}{4\sqrt{(1+K_{12})(K_{12}^2+D^2)}}; \\
 \sin \varphi_2 &= \frac{2D(2-K_{12})}{4\sqrt{(1-K_{12})(K_{12}^2+D^2)}}; & \cos \varphi_2 &= \frac{4\nu_2 K_{12}}{4\sqrt{(1+K_{12})(K_{12}^2+D^2)}}.
 \end{aligned}$$

Also folgt:

$$\begin{aligned}
 i_2 = -\frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{m_{12}}{1+m_{12}^2} \left[\cos \omega_0 t - \frac{\sqrt{1+m_{12}^2}}{2m_{12}} e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \left\{ \frac{\sqrt{1+K_{12}}}{\nu_1} \cos(\omega_0 \nu_1 t - \varphi_1) \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{\sqrt{1-K_{12}}}{\nu_2} \cos(\omega_0 \nu_2 t + \varphi_2) \right\} \right], \quad (3)
 \end{aligned}$$

wo

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{2+K_{12}}{2\nu_1 m_{12}}, \quad \operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{2-K_{12}}{2\nu_2 m_{12}}.$$

Wie man leicht erkennt, ist für $t = 0$: $i_2 = 0$ und für $t = \infty$, also nach Ablauf des Ausgleichsvorganges ist die stationäre Amplitude erreicht, nämlich:

$$J_2 = \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{m_{12}}{1+m_{12}^2}.$$

Aus der Formel (3) kann man sich folgendes Bild von dem Einschwingvorgang machen: dem stationären Zustand überlagert sich der eigentliche Ausgleichsvorgang. Dieser besteht aus zwei Schwingungen mit der Winkelfrequenz $\omega_0 \nu_1$ und $\omega_0 \nu_2$. Es entstehen also Schwebungen mit der Schwebungsfrequenz $\frac{\omega_0(\nu_1 - \nu_2)}{2}$. Weiter erkennt

man, daß der Ausgleichsvorgang nach der Funktion $e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}$ abklingt, daß also für die Geschwindigkeit des Abklingens im ganzen die Dämpfung D maßgebend ist.

Um aber die streng gültige Formel (3) noch eingehender diskutieren zu können, wollen wir nunmehr einige naheliegende Vereinfachungen machen. Zunächst ist bekannt, daß bei brauchbaren Siebketten D nicht größer sein darf als einige Prozent, und K_{12} wird im allgemeinen von der gleichen Größenordnung, höchstens etwa dreibis viermal größer sein. Also ist: $\frac{D^2}{4} \ll 1$. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der in der Theorie der elektrischen Schwingungskreise allgemein üblichen Annahme:

$$\frac{R^2}{4L^2} \ll \frac{1}{LC} = \omega_0^2.$$

Wir können also setzen:

$$\nu_1 = \sqrt{1+K_{12}}, \quad \nu_2 = \sqrt{1-K_{12}}.$$

Weiter können wir schreiben:

$$\nu_1 = 1 + \frac{K_{12}}{2}, \quad \nu_2 = 1 - \frac{K_{12}}{2}.$$

Dann wird

$$\begin{aligned}\sin \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1+m_{12}^2}}, & \cos \varphi_1 &= \frac{m_{12}}{\sqrt{1+m_{12}^2}}, \\ \sin \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1+m_{12}^2}}, & \cos \varphi_2 &= \frac{m_{12}}{\sqrt{1+m_{12}^2}},\end{aligned}$$

und es ergibt sich durch einfache Umrechnung

$$i_2 = -\frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{m_{12}}{1+m_{12}^2} \cos \omega_0 t \left[1 - \frac{\sqrt{1+m_{12}^2}}{m_{12}} e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \cdot \cos \left(\omega_0 \frac{K_{12}}{2} t - \varphi \right) \right], \quad (4)$$

wo

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{m_{12}}$$

ist. Zunächst erkennt man sofort, daß trotz der gemachten Vernachlässigungen die Formel für $t = 0$ gültig bleibt, weil in diesem Fall $i_2 = 0$ ist. Für große Zeiten muß die Formel dagegen immer ungenauer werden; denn wenn man die Reihenentwicklung von v_1 und v_2 ein Glied weiter fortsetzt, so findet man:

$$\begin{aligned}v_1 &= 1 + \frac{K_{12}}{2} - \frac{K_{12}^2}{8} - \frac{D^2}{8}, \\ v_2 &= 1 + \frac{K_{12}}{2} - \frac{K_{12}^2}{8} - \frac{D^2}{8}.\end{aligned}$$

Die Schwebungsfrequenz $\omega_0 \frac{K_{12}}{2}$ ist also streng genommen zu groß. Doch ist, wenn dieser Fehler merkbar wird, der Ausgleichsvorgang schon sehr stark abgeklungen.

Um den Ausschwingvorgang bei Aussetzen der periodischen EMK. zu kennen, braucht man in (2) offenbar nur das erste Glied wegzulassen. Das ergibt dann statt (4):

$$i_2 = \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}}{\sqrt{1+m_{12}^2}} \cos \omega_0 t \cos \left(\omega_0 \frac{K_{12}}{2} t - \varphi \right). \quad (5)$$

Diese Formel für den Ausschwingvorgang gilt, wenn wir die eingeprägte Kraft in dem Augenblick ausschalten, in dem sie durch Null geht. Der Strom im zweiten Gliede ist hiergegen um $-\frac{\pi}{2}$ in der Phase verschoben, hat also gerade seine Maximalamplitude, wie auch aus (5) hervorgeht. In (5) haben wir nun den eigentlichen Ausgleichsvorgang, der sich beim Einschwingen dem stationären Zustand überlagert. Er stellt sich dar als abklingende Schwingung von der Frequenz ω_0 , die mit der Frequenz $\omega_0 \frac{K_{12}}{2}$ moduliert ist.

Man kann sich den Vorgang beim Ausschwingen so vorstellen, daß die Energie, die beim Aussetzen der stationären EMK. in beiden Kreisen sich befindet, zwischen den beiden Kreisen hin und her pendelt. Für die Geschwindigkeit, mit der diese Pendelungen erfolgen, ist allein die Kopplung maßgebend. Gleichzeitig wird in beiden Kreisen Energie verbraucht, was zu einem allmählichen Abklingen der Schwingungen führt. Die Geschwindigkeit, mit der das Abklingen stattfindet, ist ihrerseits allein von der Dämpfung abhängig. Beide Vorgänge sind unabhängig voneinander.

Den Vorgang, der durch (5) dargestellt wird, kann man sich durch zwei Kurvenpaare umhüllt denken: erstens durch die Kurven:

$$\pm \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}}{\sqrt{1 + m_{12}^2}} \cos \left(\omega_0 \frac{K}{2} t - \varphi \right),$$

die man erhält, wenn man die positiven und negativen Maxima der Grundschiwingung miteinander verbindet. Wir wollen diese Kurven als Amplitudenkurven bezeichnen. Die Amplitudenkurven sind dann ihrerseits wieder umhüllt von den Exponentialkurven:

$$\pm \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}}{\sqrt{1 + m_{12}^2}}.$$

Der Faktor der Exponentialkurve ist abhängig von der Energie, die in beiden Schwingungskreisen verbraucht werden muß. Man kann diesen Faktor im vorliegenden Falle leicht auch durch folgende Überlegung finden: der physikalische Grund für das Abklingen des Vorgangs ist die Verwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie in den Ohmschen Widerständen, d. h. durch die Dämpfungen beider Systeme. Da nun hier die Energie vollständig zwischen den beiden Kreisen hin und her pendelt, derart, daß zu bestimmten Zeiten der gesamte Energieverbrauch nur in einem Kreise stattfindet, so muß die Abklingkurve durch die Energiemaxima im ersten oder zweiten Kreise gegeben sein und die Anfangsamplitude demnach durch die beim Ausschalten vorhandene Gesamtenergie. Man findet also die Anfangsamplitude der Abklingkurve, indem man annimmt, daß die Gesamtenergie des Anfangszustandes sich im zweiten Kreise befände. Man setzt also: $W_1 + W_2 = J_2^* \cdot R_2$. Der Wert, der sich hieraus für J_2^* errechnet, muß die gesuchte Anfangsamplitude sein. In der Tat ergibt sich

$$W_1 = \frac{E_0^2}{R_1} \frac{1}{(1 + m_{12}^2)^2}, \quad W_2 = \frac{E_0^2}{R_1} \frac{m_{12}^2}{(1 + m_{12}^2)^2}$$

und daraus

$$J_2^* = \sqrt{\frac{W_1 + W_2}{R_2}} = \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_2}} \frac{1}{\sqrt{1 + m_{12}^2}},$$

was mit der Formel (5) übereinstimmt.

Es sei bemerkt, daß die hauptsächliche Voraussetzung für diese Überlegung darin liegt, daß der Energieverbrauch zwischen den beiden Kreisen hin und her pendelt. Bei drei- und mehrgliedrigen Systemen, wo diese Verhältnisse im allgemeinen nicht so einfach liegen, ist daher eine solche einfache Berechnung in der Regel nicht streng möglich. Nun ist es aber häufig wohl nicht nötig, den genauen Wert dieser Anfangsamplitude zu kennen; denn für die meisten praktisch verwendeten Siebketten ist $m_{12} \geq 1$ und somit $\frac{\sqrt{1 + m_{12}^2}}{m_{12}} \leq 1,4$. Man kann also für praktische Zwecke mit einiger Genauigkeit als Umhüllungskurven des Ausschwingvorganges die Kurven $\pm J_2 \cdot e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t}$ ansehen, wo J_2 die stationäre Amplitude des Stroms im zweiten Gliede darstellt.

Wenn man nach dieser Faustformel rechnet, wird man einen Wert für die Abklingdauer erhalten, der etwas zu klein ist, und zwar um so weniger, je größer m_{12} ist.

Die Dauer des Ausgleichsvorganges ist also durch Veränderung der Dämpfung zu beeinflussen, und zwar erfolgt das Abklingen um so schneller, je größer die Dämpf-

fung ist. Betrachten wir als Zeitmaß die Dauer einer Periode, also $\frac{\omega_0 t'}{2\pi} = nt$, so wird der Exponent in (5) $-2\pi \cdot \frac{D}{2}(nt) = -\mathfrak{d}(nt)$, wo $\mathfrak{d} = \frac{D}{\pi}$ das logarithmische Dekrement ist. Ein Abklingen auf e^{-1} , d. h. auf 37%, erfolgt also in $\frac{1}{\mathfrak{d}}$ -Perioden, auf 10% in $\frac{2,3}{\mathfrak{d}}$ -Perioden.

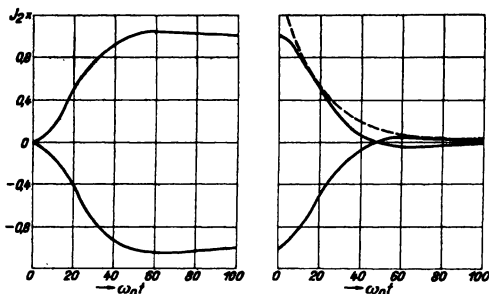


Abb. 2.

Die Schwebungsfrequenz, d. h. die Frequenz, in der die Grundschwingung in ihrer Amplitude moduliert ist, hängt allein von der Kopplung ab. Die Maxima der Amplitudenkurve liegen um so näher aneinander, je enger die Kopplung ist. Die Höhe der einzelnen Schwebungsmaxima hängt dann davon ab, wie weit der Vorgang schon abgeklungen ist, also von

dem Verhältnis der Kopplung zur Dämpfung, d. h. von der Größe m_{12} .

In den Abb. 2 und 3 sind die Amplitudenkurven der Ein- und Ausschwingvorgänge für folgende Fälle gezeichnet:

Abb. 2. $K_{12} = 0,1$, $D = 0,1$, $m_{12} = 1,0$,

Abb. 3. $K_{12} = 0,2$, $D = 0,1$, $m_{12} = 2,0$.

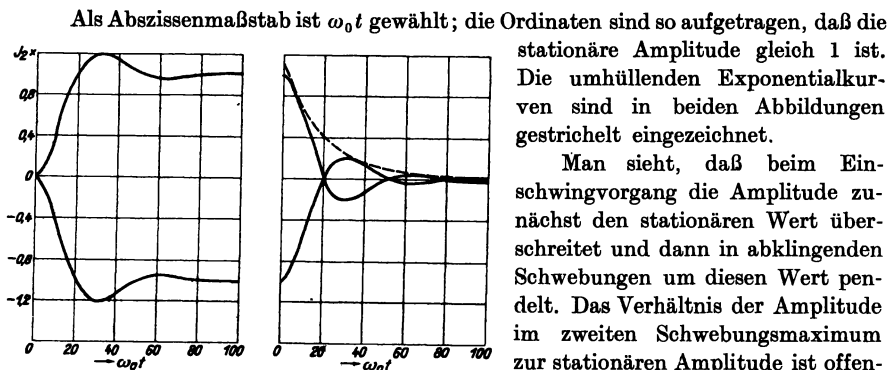


Abb. 3.

Als Abszissenmaßstab ist $\omega_0 t$ gewählt; die Ordinaten sind so aufgetragen, daß die stationäre Amplitude gleich 1 ist. Die umhüllenden Exponentialkurven sind in beiden Abbildungen gestrichelt eingezeichnet. Man sieht, daß beim Einschwingvorgang die Amplitude zunächst den stationären Wert überschreitet und dann in abklingenden Schwebungen um diesen Wert pendelt. Das Verhältnis der Amplitude im zweiten Schwebungsmaximum zur stationären Amplitude ist offenbar um so größer, je größer m_{12} ist. Ist m_{12} so klein, daß man den Ausgleichsvorgang im zweiten Schwebungsmaximum als praktisch abgeklungen betrachten darf, so kann man als Maß für die Dauer des Ausgleichsvorganges die Geschwindigkeit des ersten Einsetzens betrachten, die, wie oben gezeigt wurde, proportional der Kopplung ist. Ein solcher Fall liegt bei den Einschwingvorgängen an zweigliedrigen Ketten wohl meist vor. Anders dagegen sieht es bei den Ausschwingvorgängen aus: im Fall der losen Kopplung bei Abb. 2 genügt es, um die Dauer des Ausschwingvorganges zu erkennen, die Geschwindigkeit des ersten Abfalls der Amplitudenkurven zu berücksichtigen. Im Falle der festeren Kopplung bei Abb. 3 muß jedoch beim Ausschwingvorgang das zweite Schwebungsmaximum berücksichtigt werden;

hier muß man also zur Bemessung der Dauer der Ausgleichsvorgänge die Dämpfung heranziehen. Es sei bemerkt, daß der Fall der Abb. 3 einer praktisch für manche Fälle recht brauchbaren Siebkette entspricht.

Durch diese Bemerkungen dürfte der eingangs erwähnte scheinbare Widerspruch geklärt sein.

In den Abb. 4 und 5 sind oszillographisch aufgenommene Ausschwingvorgänge wiedergegeben, die mit Ketten nach Abb. 1 aufgenommen sind. Die Angaben über den Aufbau der verwendeten Ketten ergeben sich aus folgender Tabelle:

Abb.	$R_1 = R_2$	$L_1 = L_2$	$C'_1 = C'_2$	C_{12}	K_{12}	$D_1 = D_2$	m'_{12}
4	350 Ω	1,2 Hy	0,022 μF	0,420 μF	0,05	0,0465	1,07
5	350 Ω	1,2 Hy	0,023 μF	0,211 μF	0,1	0,0465	2,15

Die Frequenz der eingepprägten EMK. war in allen Fällen gleich der Eigenfrequenz, also $n = 1000$.



Abb. 4.



Abb. 5.

Die Kurven von Abb. 4 und 5 entsprechen also etwa denen der Abb. 2 bzw. 3. Man sieht, daß die Übereinstimmung mit der Rechnung im Verlauf der Amplitudenkurven befriedigend ist.

3.

Wir gehen nun zur Betrachtung dreigliedriger Systeme über. Als Schaltungs-
schema gelte Abb. 6.

Es sei wieder unseren allgemeinen Voraussetzungen gemäß:

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}} = \omega_2 = \frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}} = \omega_3 = \frac{1}{\sqrt{L_3 C_3}} = \omega_0,$$

wo

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C'_1} + \frac{1}{C_{12}}, \quad \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C'_2} + \frac{1}{C_{12}} + \frac{1}{C_{23}}, \quad \frac{1}{C_3} = \frac{1}{C'_3} + \frac{1}{C_{23}}$$

ist. Außerdem wollen wir wieder die Annahme machen, daß die drei Dämpfungen der Einzelkreise einander gleich sind;
also:

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{R_1}{\omega_0 L_1} = D_2 = \frac{R_2}{\omega_0 L_2} \\ &= D_3 = \frac{R_3}{\omega_0 L_3} = L_3. \end{aligned}$$

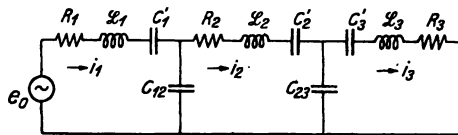


Abb. 6.

Diese Voraussetzung entspricht der Annahme einer sog. homogenen Kette. Sie hat den Vorteil, daß sich die Rechnung dann streng durchführen läßt und im großen ganzen werden die Ausgleichsvorgänge bei anderen dreigliedrigen Sieben nach denselben Gesetzen verlaufen, wie wir sie für den Fall der homogenen Ketten ableiten werden.

Es gelten die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} e_0 &= R_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + \frac{1}{C_1} \int i_1 dt - \frac{1}{C_{12}} \int i_2 dt, \\ 0 &= R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + \frac{1}{C_2} \int i_2 dt - \frac{1}{C_{12}} \int i_1 dt - \frac{1}{C_{23}} \int i_3 dt, \\ 0 &= R_3 i_3 + L_3 \frac{di_3}{dt} + \frac{1}{C_3} \int i_3 dt - \frac{1}{C_{23}} \int i_2 dt. \end{aligned}$$

Wir setzen

$$e_0 = E_0 e^{pt}, \quad i_1 = J_1 e^{pt}, \quad i_2 = J_2 e^{pt}, \quad i_3 = J_3 e^{pt}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} E_0 &= \left(R_1 + p L_1 + \frac{1}{C_1 p} \right) J_1 - \frac{1}{C_{12} p} J_2, \\ 0 &= \left(R_2 + p L_2 + \frac{1}{C_2 p} \right) J_2 - \frac{1}{C_{12} p} J_1 - \frac{1}{C_{23} p} J_3, \\ 0 &= \left(R_3 + p L_3 + \frac{1}{C_3 p} \right) J_3 - \frac{1}{C_{23} p} J_2. \end{aligned}$$

und durch Elimination von J_1 und J_2

$$E_0 = \frac{\left(R_1 + p L_1 + \frac{1}{C_1 p} \right) \left(R_2 + p L_2 + \frac{1}{C_2 p} \right) \left(R_3 + p L_3 + \frac{1}{C_3 p} \right) - \left(R_1 + p L_1 + \frac{1}{C_1 p} \right) \frac{1}{C_{12} p^2} - \left(R_2 + p L_2 + \frac{1}{C_2 p} \right) \frac{1}{C_{12} p^2} J_3}{\frac{1}{C_{12} C_{23} p^2}}. \quad (6)$$

Der Gang der Rechnung ist nun nach der Formel (2) ganz analog der im vorigen Abschnitt durchgeführten. Wir erhalten aus $Z(p) = 0$:

$$\left. \begin{aligned} &p^6 + p^5 \cdot \omega_0 (D_1 + D_2 + D_3) + p^4 \cdot \omega_0^2 (D_1 D_2 + D_1 D_3 + D_2 D_3 + 3) \\ &+ p^3 \cdot \omega_0^3 (D_1 D_2 D_3 + 2 D_1 + 2 D_2 + 2 D_3) \\ &+ p^2 \cdot \omega_0^4 (D_1 D_2 + D_1 D_3 + D_2 D_3 + 3 - 2 K^2) \\ &+ p \cdot \omega_0^5 (D_1 + D_2 + D_3 - D_1 K^2 - D_3 K^2) + \omega_0^6 (1 - 2 K^2) = 0, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wenn wir die Annahme machen, daß die beiden Kopplungskoeffizienten einander gleich sind, also

$$K_{12}^2 = \frac{C_1 C_2}{C_{12}^2} = K_{23}^2 = \frac{C_2 C_3}{C_{23}^2} = K^2.$$

Mit der Annahme $D_1 = D_2 = D_3 = D$ geht die Gl. (7) über in

$$p^6 + a_1 p^5 + a_2 p^4 + a_3 p^3 + a_4 p^2 + a_5 p + a_6 = 0,$$

wo

$$\begin{aligned} a_1 &= \omega_0 \cdot 3 D, & a_4 &= \omega_0^4 (3 D^2 + 3 - 2 K^2), \\ a_2 &= \omega_0^3 (3 D^2 + 3), & a_5 &= \omega_0^5 (3 D - 2 D K^2), \\ a_3 &= \omega_0^5 (D^3 + 6 D), & a_6 &= \omega_0^6 (1 - 2 K^2). \end{aligned}$$

Durch die Substitution $p = x - \frac{a_1}{6}$ geht die Gleichung über in die Form

$$x^6 + b_2 x^4 + b_4 x^2 + b_6 = 0,$$

wo die Koeffizienten der ungeraden Potenzen von x verschwinden und

$$b_2 = 3 \omega_0^2 \left(1 - \frac{D^2}{4} \right), \quad b_4 = \omega_0^4 \left[3 \left(1 - \frac{D^2}{4} \right) - 2 K^2 \right], \quad b_6 = \omega_0^6 \left(1 - \frac{D^2}{4} \right) \left[\left(1 - \frac{D^2}{4} \right) - 2 K^2 \right].$$

Durch die abermalige Substitution $x^2 = z - \frac{b_2}{3}$ erhält man dann

$$z^3 - \omega_0^4 \cdot 2K^2 z = 0.$$

Also ist

$$\begin{aligned} x_1 &= +i\omega_0 v_1, & x_3 &= +i\omega_0 v_2, & x_5 &= +i\omega_0 v_3, \\ x_2 &= -i\omega_0 v_1, & x_4 &= -i\omega_0 v_2, & x_6 &= -i\omega_0 v_3, \end{aligned}$$

wo

$$v_1 = +\sqrt{1 - \frac{D^2}{4}}, \quad v_2 = +\sqrt{1 - \frac{D^2}{4} + K\sqrt{2}}, \quad v_3 = \sqrt{1 - \frac{D^2}{4} - K\sqrt{2}},$$

und

$$\begin{aligned} p_1 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} + i v_1 \right), & p_3 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} + i v_2 \right), & p_5 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} + i v_3 \right), \\ p_2 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} - i v_1 \right), & p_4 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} - i v_2 \right), & p_6 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{2} - i v_3 \right). \end{aligned}$$

Für die weitere Rechnung, die keinerlei Schwierigkeiten bietet, seien hier kurz die Resultate mitgeteilt. Man findet

$$Z'(p) = \frac{C_2}{C_{12} C_{23} \omega_0^3 K^4} \left[5p^4 + 12p^2 \cdot \omega_0 D + 9p^2 \cdot \omega_0^3 (D^2 + 1) + 2p \cdot \omega_0^3 D (D^2 + 6) + \omega_0^3 (3D^2 + 3 - 2K^2) - \frac{\omega_0^6}{p^2} (1 - 2K^2) \right]$$

und durch Einsetzen von Gl. (6)

$$Z'(p_1) = \frac{-4\sqrt{R_1 R_3} v_1}{\omega_0 D} \left(v_1 + i \frac{D}{2} \right),$$

$$Z'(p_2) = \frac{-4\sqrt{R_1 R_3} v_1}{\omega_0 D} \left(v_1 - i \frac{D}{2} \right),$$

$$Z'(p_3) = \frac{8\sqrt{R_1 R_3} v_2}{\omega_0 D (1 + K\sqrt{2})} \left(v_2 + i \frac{D}{2} \right),$$

$$Z'(p_4) = \frac{8\sqrt{R_1 R_3} v_2}{\omega_0 D (1 + K\sqrt{2})} \left(v_2 - i \frac{D}{2} \right),$$

$$Z'(p_5) = \frac{8\sqrt{R_1 R_3} v_3}{\omega_0 D (1 - K\sqrt{2})} \left(v_3 + i \frac{D}{2} \right),$$

$$Z'(p_6) = \frac{8\sqrt{R_1 R_3} v_3}{\omega_0 D (1 - K\sqrt{2})} \left(v_3 - i \frac{D}{2} \right)$$

und weiter

$$\frac{1}{(p_1 - i\omega_0) Z'(p_1)} = \frac{D \left[-\frac{D}{2} - i(1 + v_1) \right]}{8 v_1 \sqrt{R_1 R_3} (1 + v_1)},$$

$$\frac{1}{(p_2 - i\omega_0) Z'(p_2)} = \frac{D \left[\frac{D}{2} + i(1 - v_1) \right]}{8 v_1 \sqrt{R_1 R_3} (1 - v_1)},$$

$$\frac{1}{(p_3 - i\omega_0) Z'(p_3)} = \frac{D \left[\frac{D}{2} + i(1 + v_2 + K\sqrt{2}) \right]}{8 v_2 \sqrt{R_1 R_3} [2(1 + v_2) + K\sqrt{2}]},$$

$$\frac{1}{(p_4 - i\omega_0)Z'(p_4)} = \frac{D \left[-\frac{D}{2} - i(1 - \nu_2 + K\sqrt{2}) \right]}{8\nu_2\sqrt{R_1 R_3} [2(1 - \nu_2) + K\sqrt{2}]},$$

$$\frac{1}{(p_5 - i\omega_0)Z'(p_5)} = \frac{D \left[\frac{D}{2} + i(1 + \nu_3 - K\sqrt{2}) \right]}{8\nu_3\sqrt{R_1 R_3} [2(1 + \nu_3) - K\sqrt{2}]},$$

$$\frac{1}{(p_6 - i\omega_0)Z'(p_6)} = \frac{D \left[-\frac{D}{2} - i(1 - \nu_3 - K\sqrt{2}) \right]}{8\nu_3\sqrt{R_1 R_3} [2(1 - \nu_3) - K\sqrt{2}]}.$$

Das erste Glied in Gl. (2), das den stationären Vorgang wiedergibt, ergibt sich zu

$$\operatorname{Im} \left[\frac{E_0 e^{i\omega_0 t}}{Z(i\omega_0)} \right] = -\frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_3}} \frac{m^2}{1 + 2m^2} \sin \omega_0 t, \quad \text{wo } m = \frac{K}{D} \text{ ist.}$$

Hierdurch ist der stationäre Strom im dritten Glied gegeben. Er ist gegenüber der EMK. um π in der Phase verschoben.

Bei der Ausführung der Summation wollen wir wieder die einzelnen Glieder paarweise zu zweien zusammenfassen. Wir finden dann

$$\operatorname{Im} \left[\sum_1^2 \right] = \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_3} \cdot 2\nu_1} \sin \omega_0 \nu_1 t,$$

$$\operatorname{Im} \left[\sum_3^4 \right] = \frac{-E_0 \sqrt{1 + K\sqrt{2}}}{\sqrt{R_1 R_3} \cdot 4\nu_2 \sqrt{1 + 2m^2}} \sin(\omega_0 \nu_2 t + \varphi_2),$$

$$\operatorname{Im} \left[\sum_5^6 \right] = \frac{-E_0 \sqrt{1 - K\sqrt{2}}}{\sqrt{R_1 R_3} \cdot 4\nu_3 \sqrt{1 + 2m^2}} \sin(\omega_0 \nu_3 t + \varphi_3),$$

wo

$$\tan \varphi_2 = \frac{\nu_2 m \sqrt{2}}{1 + \frac{K}{2} \sqrt{2}}, \quad \tan \varphi_3 = \frac{-\nu_3 m \sqrt{2}}{1 - \frac{K}{2} \sqrt{2}}.$$

Demnach ergibt sich

$$i_3 = \frac{E}{\sqrt{R_1 R_3}} \left\{ -\frac{m^2}{1 + 2m^2} \sin \omega_0 t + e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \left[\frac{1}{2\nu_1} \sin \omega_0 \nu_1 t - \frac{\sqrt{1 + K\sqrt{2}}}{4\nu_2} \sin(\omega_0 \nu_2 t + \varphi_2) - \frac{\sqrt{1 - K\sqrt{2}}}{4\nu_3} \sin(\omega_0 \nu_3 t + \varphi_3) \right] \right\}. \quad (8)$$

Diese Formel gibt den Einschwingvorgang streng wieder. Man erkennt daraus zunächst folgendes: Der Vorgang besteht darin, daß sich der stationären Schwingung die Eigenschwingungen ν_1, ν_2, ν_3 des Systems überlagern. Auch bemerken wir, wie bei zweigliedrigen Sieben, daß der eigentliche Ausgleichsvorgang nach einer Exponentialkurve verklingt, deren Verlauf bei gegebener Frequenz allein von der Dämpfung abhängt.

Aus der Theorie dreigliedriger Siebe ist bekannt, daß unter Annahme der üblichen Dämpfungsverhältnisse mit genügender Annäherung angenommen werden kann, daß die mittlere der Eigenfrequenzen mit ω_0 zusammenfällt und die beiden anderen Eigen-

frequenzen zu beiden Seiten davon symmetrisch liegen in einem Abstand, der von der Kopplung abhängt. Diese Bemerkung erlaubt es uns, die Formel (8) auf eine leicht diskutierbare übersichtliche Form zu bringen. Machen wir nämlich wieder die Annahme $\frac{D^2}{4} \ll 1$, so können wir setzen

$$\nu_1 = \sqrt{1}, \quad \nu_2 = \sqrt{1 + K\sqrt{2}}, \quad \nu_3 = \sqrt{1 - K\sqrt{2}}$$

und weiter

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1 + \frac{K}{2}\sqrt{2}, \quad \nu_3 = 1 - \frac{K}{2}\sqrt{2}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \cos \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1 + 2m^2}}, & \sin \varphi_3 &= \frac{m\sqrt{2}}{\sqrt{1 + 2m^2}}, \\ \cos \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{1 + 2m^2}}, & \sin \varphi_2 &= \frac{-m\sqrt{2}}{\sqrt{1 + 2m^2}} \end{aligned}$$

und die Gl. (8) geht über in

$$i_3 = \frac{-E_0}{\sqrt{R_1 R_3}} \frac{m^2}{1 + 2m^2} \sin \omega_0 t \left[1 - \frac{\sqrt{1 + 2m^2}}{2m^2} e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \left\{ \sqrt{1 + 2m^2} - \cos \left(\omega_0 \frac{K}{2} \sqrt{2} t + \varphi \right) \right\} \right], \quad (9)$$

wo

$$\operatorname{tg} \varphi = m\sqrt{2}.$$

Für den Ausschwingvorgang hat man dann:

$$i_3 = \frac{E_0}{\sqrt{R_1 R_3}} \frac{m^2}{1 + 2m^2} \sin \omega_0 t \cdot e^{-\omega_0 \frac{D}{2} t} \left[\frac{1 + 2m^2}{2m^2} - \frac{\sqrt{1 + 2m^2}}{2m^2} \cos \left(\omega_0 \frac{K}{2} \sqrt{2} t + \varphi \right) \right]. \quad (10)$$

Der Ausgleichsvorgang besteht also aus einer Schwebung von der Winkelfrequenz $\omega_0 \frac{K}{2} \sqrt{2}$, die demnach auch hier wieder allein von der Kopplung abhängig ist. Außerdem ist aber dieser Schwebung noch eine Schwingung von der Eigenfrequenz ω_0 überlagert. Die Amplitude dieser Schwingung $\frac{1 + 2m^2}{2m^2}$ ist so groß, daß der Strom nie durch Null geht. Die Folge davon ist, daß hier beim Einschwingvorgang auch kein Überschreiten der stationären Amplitude zu erwarten ist. Demnach findet hier nicht mehr, wie wir es bei zweigliedrigen Sieben gesehen hatten, ein vollständiger wechselweiser Übergang des Energieverbrauches zwischen den einzelnen Kreisen statt, und daher ist es auch hier nicht möglich, die Anfangsamplitude der exponentiellen Umhüllungskurve in gleicher Weise wie bei zweigliedrigen Systemen streng zu berechnen. Eine ähnliche Berechnung, wie sie bei zweigliedrigen Sieben durchgeführt wurde, müßte hier einen Wert für die Anfangsamplitude der Exponentialkurve ergeben, der etwas zu groß ist.

Aus den Formeln (9) und (10) ist weiter zu ersehen, daß auch hier die Kopplungsschwingungen, d. h. die Schwebungsmaxima, um so stärker hervortreten müssen, je größer die Kopplung im Verhältnis zur Dämpfung wird, je größer also m ist. Gleichzeitig wird mit der Vergrößerung von m die Amplitude $\frac{1 + 2m^2}{2m^2}$ der überlagerten Schwingung kleiner. Beim Ausschwingvorgang werden sich also bei wachsendem m ähnliche Verhältnisse ergeben wie beim zweigliedrigen Sieb: der erste Abfall der Amplitudenkurve wird mit wachsender Kopplung immer steiler, wird aber dann, je größer m ist, um so früher von einem erneuten Anstieg abgelöst, dessen Ampli-

tude gleichfalls mit m wächst. Beim Einschwingvorgang wird zwar kein Überschreiten der stationären Amplitude stattfinden, aber hier wird beim Bemerkbarwerden

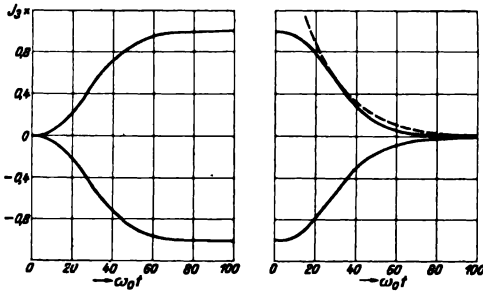


Abb. 7.

der Kopplungsschwingungen vor dem Erreichen der stationären Amplitude ein Sinken der Amplitude erfolgen, und zwar um so mehr und um so früher, je größer m ist.

Als Beispiele hierfür sind nach den Formeln (9) und (10) die Kurven der Abb. 7, 8 und 9 errechnet. Es ist hier zugrunde gelegt das Schalt-schema der Abb. 6 mit folgenden Annahmen:

Abb. 7	$K = 0,1,$	$D = 0,1,$	$m = 1,0,$
Abb. 8	$K = 0,1,$	$D = 0,05,$	$m = 2,0,$
Abb. 9	$K = 0,15,$	$D = 0,05,$	$m = 3,0.$

In den Abbildungen sind wiederum die umhüllenden Exponentialkurven gestrichelt eingezeichnet. Den Ausschwingvorgängen der Abb. 7, 8 und 9 entsprechen annähernd bzw. die Oszillogramme Abb. 10, 11 und 12, die unter Zugrundelegung der Schaltung von Abb. 6 unter folgenden Annahmen aufgenommen wurden:

Abb.	$R_1 = R_2 = R_3$	$L_1 = L_2 = L_3$	$C'_1 = C'_2$	C'_3	$C_{12} = C_{23}$	$K_{12} = K_{23}$	$D_1 = D_2 = D_3$	m
10	350 Ω	1,2 H y	0,022 μF	0,024 μF	0,420 μF	0,05	0,0465	1,07
11	350 Ω	1,2 H y	0,024 μF	0,026 μF	0,211 μF	0,1	0,0465	2,15
12	350 Ω	1,2 H y	0,025 μF	0,029 μF	0,140 μF	0,15	0,0465	3,24

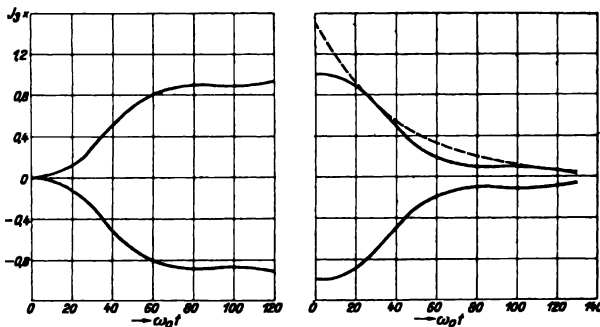


Abb. 8.

Abb. 13 ist das Bild eines Einschwingvorganges, das in derselben Schaltung wie Abb. 12 aufgenommen wurde. Die Bilder zeigen qualitativ gute Übereinstimmung mit den theoretisch gefundenen Kurven.

4.

Wir wollen zum Schluß noch versuchen, uns ein Bild davon zu machen,

wie die Ausgleichsvorgänge verlaufen, bei einer dreigliedrigen Siebkette, deren Mittelkreis ungedämpft ist. Es ergeben sich in diesem Falle bekanntlich besonders günstige Resonanzkurvenformen, weil nämlich sämtliche drei Maxima auf gleicher Höhe liegen¹⁾. Man muß sich allerdings darüber klar sein, daß es praktisch nicht möglich ist, eine solche Kette zu bauen, weil es keine dämpfungslosen Spulen gibt. Es ist aber das einfachste, diesen Fall der Betrachtung zugrunde zu legen, dem man sich ja nach Möglichkeit anzunähern bestrebt ist.

¹⁾ H. Backhaus: Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern Bd. IV, H. 1, S. 38f.

Bezüglich der Abstimmungsverhältnisse machen wir dieselben Annahmen wie bisher, auch seien die beiden Kopplungskoeffizienten sowie die Dämpfungen der Außenglieder einander gleich. Die Berechnung kann man in gleicher Weise in Angriff nehmen wie in Abschnitt 3. Wir gehen also auf Gl. (7) zurück, in der wir setzen:

$$D_1 = D_3 = D, D_2 = 0$$

und erhalten

$$p^6 + a_1 p^5 + a_2 p^4 + a_3 p^3 + a_4 p^2 + a_5 p + a_6 = 0,$$

wo

$$a_1 = \omega_0 \cdot 2D,$$

$$a_2 = \omega_0^2 \cdot (D^2 + 3),$$

$$a_3 = \omega_0^3 \cdot 4D,$$

$$a_4 = \omega_0^4 (D^2 + 3 - 2K^2),$$

$$a_5 = \omega_0^5 (2D - 2DK^2),$$

$$a_6 = \omega_0^6 (1 - 2K^2).$$

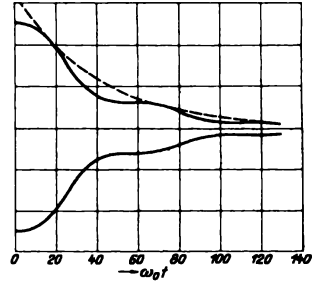
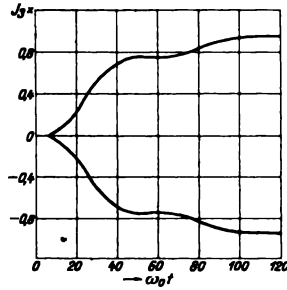


Abb. 9.

Diese Gleichung ist nun nicht mehr streng auslösbar. Wir können aber durch eine Näherungsbetrachtung einige Aufschlüsse gewinnen. Machen wir nämlich wieder die Substitution

$$p = x - \frac{a_1}{6} = x - \omega_0 \frac{D}{3},$$

so ergibt sich die Gleichung

$$x^6 + b_2 x^4 + b_3 x^3 + b_4 x^2 + b_5 x + b_6 = 0,$$

worin

$$b_2 = \omega_0^2 \cdot 3 \left(1 - \frac{2}{9} D^2\right),$$

$$b_3 = \omega_0^3 \cdot \frac{4}{27} D^3,$$

$$b_4 = \omega_0^4 \left(3 - 2K^2 - D^2 + \frac{D^4}{9}\right), \quad b_5 = \omega_0^5 \left(-\frac{2}{3} DK^2 + \frac{2}{9} D^3 - \frac{4}{81} D^5\right),$$

$$b_6 = \omega_0^6 \left(1 - 2K^2 - \frac{1}{3} D^2 + \frac{4}{9} D^2 K^2 + \frac{4}{729} D^6\right).$$

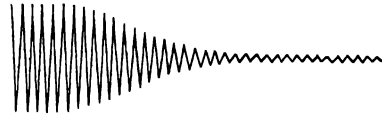


Abb. 10.



Abb. 11.

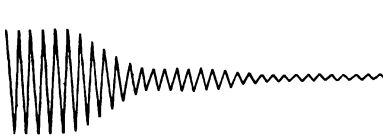


Abb. 12.



Abb. 13.

Berücksichtigt man hierin, daß man D^2 und höhere Potenzen von D gegen 1 vernachlässigen kann, was bei der geringen Größe von K auch für $D \cdot K^2$ gilt, so kann man die Glieder mit b_3 und b_5 gegen die anderen vernachlässigen, weil die Wurzeln der Gleichung alle von der Größenordnung von ω_0 sind. Wenn man dann weiter in b_2 , b_4 , b_6 die Glieder mit höheren Potenzen von D vernachlässigt und die Substitution $x = z - \frac{b_2}{3}$ macht, so kommt $z^3 + c_2 z + c_3 = 0$, wo $c_3 = 0$ und $c_2 = -\omega_0^4 \cdot 2K^2$ ist.

Also haben wir angenähert wie früher

$$\begin{aligned} p_1 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} + i \right), & p_3 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} + i \nu_2 \right), & p_5 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} + i \nu_3 \right), \\ p_2 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} - i \right), & p_4 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} - i \nu_2 \right), & p_6 &= -\omega_0 \left(\frac{D}{3} - i \nu_3 \right), \end{aligned}$$

wo

$$\nu_2 = \sqrt{1 + K \sqrt{2}} = 1 + \frac{K}{2} \sqrt{2}, \quad \nu_3 = \sqrt{1 - K \sqrt{2}} = 1 - \frac{K}{2} \sqrt{2}$$

ist.

Die Fortsetzung der Rechnung führt nicht zu einer befriedigenden Formel, wie sie im vorigen Abschnitt angegeben war, insofern als infolge der gemachten Vernachlässigungen die Anfangsbedingungen nicht mehr erfüllt sind. Wir können aber aus der bisherigen Rechnung folgendes angenäherte Resultat entnehmen: der fragliche Ausgleichsvorgang setzt sich auch hier zusammen aus einer Schwebung, deren Periode von der Kopplung abhängig ist und einer Schwingung von der Periode ω_0 . Außerdem klingt der ganze Vorgang ab nach dem Exponentialgesetz $e^{-\omega_0 \frac{D}{3} t}$, d. h. es bleibt das bisher stets gefundene Gesetz bestehen, wonach für das Abklingen des Ausgleichsvorganges die mittlere Dämpfung maßgebend ist; denn es ist $\frac{D}{3} = \frac{D_m}{2}$.

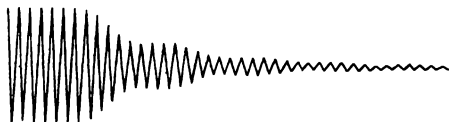


Abb. 14.

Hiermit ist wiederum auch bei diesem Fall das eingangs erwähnte von H. Riegger ausgesprochene Resultat bestätigt. Für die Anfangsamplitude der Exponentialkurve kann man auch hier wieder ähnliche energetische Betrachtungen wie früher anstellen. Man kann sogar in diesem Falle, wo kein Energieverbrauch im Mittelgliede stattfindet, eine bessere Annäherung erwarten wie im Falle der homogenen dreigliedrigen Kette.

In Abb. 14 ist das Oszillogramm eines Ausschwingvorganges wiedergegeben, bei dem dieselbe Schaltung wie in Abb. 12 benutzt wurde, mit dem Unterschied, daß $R_1 = R_3 = 470 \text{ Ohm}$, $R_2 = 120 \text{ Ohm}$, mithin $D_1 = D_3 = 0,0625$, $D_2 = 0,016$ war. Man sieht, daß die Kopplungsschwingungen hier noch etwas schärfer hervortreten als in Abb. 12. Es ist denkbar, daß in dem idealisierten Fall verschwindender Mitteldämpfung die Amplitudenkurve beim Ausschwingvorgang ähnlich wie bei zweigliedrigen Sieben um die Nulllinie schwankt, weil hier wieder einfachere energetische Verhältnisse vorliegen. Die theoretische Ermittlung einer solchen Amplitudenkurve müßte durch Auswertung von Zahlenbeispielen erfolgen, was einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben muß.

Zusammenfassung.

Es werden nach der bekannten Heavisideschen Regel die Ausgleichsvorgänge an homogenen zwei- und dreigliedrigen Siebketten berechnet und an Hand der sich ergebenden Formeln die Amplitudenkurven der Ausgleichsvorgänge diskutiert. Die Resultate werden durch Oszillogramme von Ausgleichsvorgängen bestätigt.

Die Reaktion des Messings mit Kupferchlorür.

Von Georg Masing und Katharina Miething.

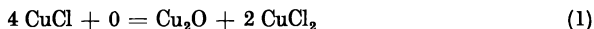
Mit 2 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 30. September 1925.

Maaß und Liebreich haben in ihrer Arbeit über die Korrosion des Messings¹⁾ einige sehr instructive Versuche über den Mechanismus der lokalen Entzinkung beschrieben. Sie haben plane Messingplatten mit einem Tropfen einer mäßig verdünnten Salzsäure benetzt und die Vorgänge an der benetzten Stelle mikroskopisch verfolgt. Hierbei konnten sie nach einer gewissen Zeit die Ausscheidung von weißen, tetraedrischen Kristallen von Kupferchlorür beobachten; das Kupfer stammte hierbei natürlich aus dem Messing. Im Verlaufe der Zeit setzte in den farblosen Chlorürkristallen eine Violettfärbung ein, und die Kristalle zerflossen zuletzt unter Bildung von grünen Salzen der zweiwertigen Kupferstufe.

Aus diesen Beobachtungen ist mit Maaß und Liebreich und in Übereinstimmung mit den Arbeiten des englischen Korrosionskomitees der Schluß zu ziehen, daß der Angriff des Messings, wenigstens in Salzsäure von der angewandten Konzentration, in der Weise erfolgt, daß das gesamte Messing in Lösung geht, und zwar das Kupfer als einbasisches Kupferchlorür. Die Violettfärbung tritt durch Oxydation an der Luft unter Bildung von Kupferoxydul etwa nach der Gleichung



auf. Bei weiterer Oxydation zerfließen die Kupfersalze.

Diese Beobachtungen wurden von Maaß und Liebreich sowohl auf Messing als auch auf Kupfer gemacht.

Werden die Kupferchlorürkristalle, etwa bei beginnender Violettfärbung, beseitigt, so sieht man an ihrer Stelle nach Maaß und Liebreich ziegelrote Flecke, die ihrer Form entsprechen und als metallisches Kupfer anzusprechen sind. Ihre Bildung führen Maaß und Liebreich auf den Zerfall der Kupferoxydulstufe zurück:



wobei sich metallisches Kupfer bildet. Ein derartiger Zerfall ist tatsächlich bekannt²⁾. Aus den Ausführungen von Maaß und Liebreich ist nicht klar ersichtlich, ob sie derartige Kupferflecke nicht nur auf Messing, sondern auch auf Kupfer unmittelbar beobachtet haben. Jedenfalls nehmen sie an, daß der durch (2) beschriebene Vorgang grundlegend für die Kupferbildung bei der lokalen Entzinkung ist, und weichen

¹⁾ Maaß und Liebreich: Z. f. Metallkunde 15, 245. 1923.

²⁾ Siehe G. Bodländer u. O. Storbeck: Z. anorg. Chemie 31, 1. 1902.

in dieser Beziehung von Bengough¹⁾ ab, der die Kupferbildung hauptsächlich auf die reduzierende Wirkung des Messings auf Kupfersalze zurückführte.

Eine Entscheidung gerade dieser Frage ist für das Verständnis der lokalen Entzinkung des Messings von großer Bedeutung. Da gewisse andere Beobachtungen über diese Erscheinung, über die an anderer Stelle²⁾ berichtet wird, in uns den Eindruck hervorgerufen hatten, das lokale elektrolytische Vorgänge oder rein chemische Reduktionsprozesse im Paar Messing-Kupfer von großer Bedeutung für die Entzinkung des Messings sind, schien uns der Schluß von Maaß und Liebreich, daß diese in der Hauptsache nach Gl. (2) erfolge, unwahrscheinlich. Wir haben deshalb zur Prüfung dieser Frage eine systematische Reihe von Versuchen durchgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Wir wiederholten zunächst die Versuche von Maaß und Liebreich und konnten ihre Beobachtungen an Messing restlos bestätigen. Am besten ließen sich die Erscheinungen mit einer etwa 2 proz. Salzsäure verfolgen. Die Bildung der kupferroten

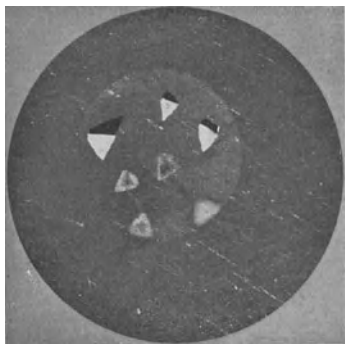


Abb. 1.

Flecke unter den Kupferchlorürkristallen war sehr schön zu sehen. Auf Abb. 1 sieht man einen Kreis, der von der Salzsäure benetzt gewesen Fläche entspricht. Einige helle tetraedrische Kupferchlorürkristalle, kenntlich an ihrem Schatten, liegen in dem Kreis. Außerdem sieht man einige weniger scharfe dreieckige Flecke. Das sind die Kupferabscheidungen, die auf dem Messing unter den Kupferchlorürkristallen entstanden sind. Bei der Wiederholung der Versuche mit Kupfer mußten wir jedoch feststellen, daß in diesem Falle eine Beobachtung der evtl. Kupferausscheidung außerordentlich erschwert war, da der Farben-
gegensatz gegenüber dem Messing fehlte. Man erhielt zuweilen dreieckige oder viereckige

Figuren, etwa in der Form der Kupferchlorürkristalle, die darauf gelegen hatten, jedoch war es unmöglich zu entscheiden, ob diese Figuren durch Abscheidung von Kupfer an den Kristallen oder durch Unterschiede in der Ätzung der Kupferoberfläche an den freien und den von Kupferchlorür bedeckten Stellen herrührten.

Ist die Auffassung von Maaß und Liebreich richtig, so ist kein Einfluß der Unterlage auf die Bildung des Kupfers, die aus dem Kupferchlorür heraus erfolgt, zu erwarten. Demnach müßte sie unabhängig von der Unterlage, z. B. auch auf Glas erfolgen. Um diese Frage zu prüfen, wurden größere Kupferchlorürkristalle durch Auflösen dieses Salzes in Salzsäure und Kristallisation unter Absaugen im Vakuum-exsikkator erzeugt. Diese Kristalle wurden mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen auf Glas in Berührung gebracht und unter gelegentlicher Lagenänderung beobachtet, bis sie vollkommen zerflossen waren. Eine Bildung von Kupfer konnte nicht festgestellt werden.

Die Beweiskraft dieses Versuches könnte in Zweifel gezogen werden, weil beim Fehlen einer mit dem Kupfer isomorphen metallischen Unterlage, auf welcher es sich

¹⁾ Journ. Inst. of Metals, Ber. 1—7, d. engl. Korrosionskomitees.

²⁾ G. Masing und L. Koch: dieses Heft S. 257.

an kristallisieren konnte, eine Ausscheidung des Kupfers in einer der Beobachtung unzugänglichen, z. B. kolloidalen Form möglich erschien. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen auf polierten metallischen Unterlagen gemacht, und zwar auf Eisen, Nickel, Messing, Kupfer und Silber. Die Potentiale dieser Materialien gegen die normale Kalomelektrode in $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen ihrer Salze sind nach Le Blancs Lehrbuch der Elektrochemie:

Fe	— 0,74
Ni	— 0,53
(Messing)	(etwa 0,15—0,30)
Cu	+ 0,046
Ag	+ 0,515

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß ein oder mehrere größere Kupferchlorürkristalle auf die Metalloberfläche gebracht und mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure mit etwa 2% HCl benetzt wurden. Es ergab sich folgendes:

Auf Eisen und Nickel traten unter den Kupferchlorürkristallen sehr schnell, beim Eisen beinahe momentan, die charakteristischen Kupferpolygone auf. Auf Silber konnte eine Ausscheidung des Kupfers nicht beobachtet werden. Auch hier trat sie jedoch sofort ein, wenn man mit einer eisernen Nadel den Salzsäuretropfen und gleichzeitig die Silberunterlage berührte. In letzterem Falle erfolgte die Ausscheidung elektrolytisch.

Die Frage, ob die Zersetzung des Kupferchlorürs freiwillig erfolgt, oder unter der reduzierenden Wirkung des Messings, wurde ferner durch Bestimmung der Zersetzungsspannung des Kupferchlorürs an einer edlen (Platin-) Kathode untersucht. Als Elektrolyt wurde eine mit Kupferchlorür bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte

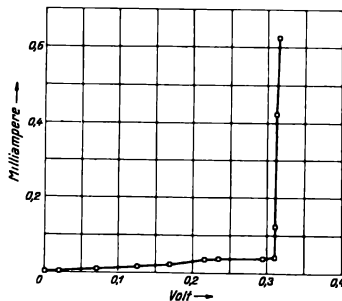


Abb. 2.

$\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure benutzt, mit Kupferchlorürkristallen als Bodenkörper. Die Spannung der Kathode wurde, wie üblich, gegen eine Kalomel-Normalelektrode mit Hilfe eines Rapsschen Kompensators gemessen, wobei die Verbindungskapillare zur Verhinderung der Diffusion mit einer Gelatinegallerte gefüllt war. Während der Messungen trat eine ganz langsame Oxydation des einwertigen Kupfers ein, jedoch bestand die einzige Wirkung des gebildeten zweiwertigen Kupfers in der kathodischen Reduktion zu einwertigem und in einer dementsprechenden Erhöhung des Reststromes unterhalb der Zersetzungsspannung. In Abb. 2 ist eine typische Stromspannungskurve dargestellt. Die Zersetzungsspannung liegt bei — 0,32 Volt. Das Ruhepotential des Kupfers an der Kathode nach Ausschaltung des Stromes oder am Kupferblech wurde in derselben Lösung dahingegen zu — 0,27 Volt gefunden. Ganz ähnliche Resultate wurden auch bei Verwendung einer $\frac{1}{10}$ -n-Chlorkaliumlösung als Elektrolyt erhalten, und zwar unabhängig von CuCl_2 -Gehalt der Lösung, solange er nur gering war.

Die Erklärung dieser Differenz zwischen dem Ruhepotential und der Zersetzungsspannung ist zweifellos auf die bekannte Komplexbildung des Kupferchlorürs in Salpetersäure und in Salzen einwertiger Metalle¹⁾ zurückzuführen, etwa nach der Gleichung



¹⁾ G. Bodländer u. O. Storbeck: a. a. O.

Auf Grund der Angaben von Bodländer und Storbeck läßt sich die Konzentration der freien Cuproionen über Kupferchlorür in einer $\frac{1}{10}$ -n-Chlorkaliumlösung annähernd schätzen. In einer 0,03-n-Lösung betrug sie 0,17, in einer 0,05-n-Lösung 0,05 Millimol pro Liter. Durch Extrapolation würde man für eine 0,1-n-Lösung 0,01 bis 0,02 Millimol erhalten.

Diese Menge reicht offensichtlich nicht aus, um bei ihrer kathodischen Abscheidung einen mit unserer Versuchsanordnung (Empfindlichkeit des Milliampereometers = 0,03 Milliamp. pro Skalenteil) einen feststellbaren Stromzuwachs herbeizuführen. Wenn wir außerdem die auch sonst bei Komplexreaktionen wohl berechnete Annahme machen, daß die Reaktion (3) im Vergleich mit der elektrolytischen Abscheidung langsam verläuft, so ist es verständlich, daß das Potential der Kupferabscheidung gemäß der Gl. (4)



völlig übersehen wird.

Die Kupferausscheidung bei der beobachteten Zersetzungsspannung von - 0,32 Volt wird durch einen anderen Vorgang herbeigeführt, wahrscheinlich durch die kathodische Reduktion des Komplexes CuCl_2 . Es ist beabsichtigt, diese Annahme durch einige weitere Messungen zu prüfen.

Bei der Bestimmung des Ruhepotentials reicht dahingegen die Menge der Cu-Ionen aus, um den Vorgang (4) zu registrieren.

Bei den Messungen der Zersetzungsspannung ist es uns also zwar nicht gelungen, das Potential der beginnenden Kupferausscheidung zu messen. Es ist jedoch mit Sicherheit festgestellt worden, daß eine Kupferausscheidung mit meßbarer Geschwindigkeit oder mit Geschwindigkeiten von der Größenordnung der Reaktionen unter dem Mikroskop bei dem Ruhepotential des Kupfers noch nicht eintritt, sondern erst bei einem um 0,05 Volt unedleren Potential. Die von Maaß und Liebreich und von uns beobachtete Kupferausscheidung muß unter unseren Versuchsbedingungen also nicht auf die freiwillige Zersetzung des Kupferchlorürs, sondern auf die Reduktion des Kupfers aus dem Kupferchlorür durch ein unedleres Metall zurückgeführt werden. Das Potential des Messings ist, je nach den Versuchsbedingungen, etwa um 0,15 bis 0,30 Volt unedler, als das des Kupfers, so daß auch auf Grund der Zersetzungsspannungsversuche es genügend unedel sein muß, um Kupfer zu reduzieren.

Da eine freiwillige Zersetzung des Kupferchlorürs unter Abscheidung von metallischem Kupfer andererseits sicher nachgewiesen ist, so darf man die unter dem Mikroskop gemachten Betrachtungen nicht ohne weiteres auf die praktischen Verhältnisse in einem Kondensator übertragen. Folgende Überlegungen sprechen jedoch dafür, daß auch dort eine freiwillige Zersetzung des Kupferchlorürs nach Gl. (2) keine erhebliche Rolle spielt.

Das natürliche Seewasser ist eine annähernd $\frac{1}{2}$ -n-Lösung von Kochsalz. Wir nehmen an, daß das Kochsalz sich hinsichtlich der Beeinflussung des Gleichgewichtes, Gl. (2), ebenso verhält wie das von Bodländer und Storbeck genau untersuchte Chlorkalium. Für dieses geben sie für eine gesättigte Kupferchlorürlösung für 0,05-n-Chlorkalium eine Gleichgewichtskonzentration von 0,1088 Millim. Cuprikupfer im Liter, für höhere Chlorkaliumkonzentrationen mit 0,1-n anfangend wird die Cuprikupferkonzentration mit 0 angegeben. Wenn man die von Bodländer und Storbeck bei niedrigeren Chlorkaliumgehalten durchgeführten analytischen Bestimmungen des zweiwertigen Kupfers durchsieht, so findet man Schwankungen, die der Größen-

ordnung nach bis 0,1 Millim. pro Liter reichen. Die analytische Bestimmungsmethode scheint also nicht genau genug zu sein, um den in der Tabelle von Bodländer und Storbeck angegebenen Sprung des Gehaltes an zweiwertigem Kupfer auf 0 herab bei 0,1-n-Chlorkalium sicher erscheinen zu lassen. Wenn man jedoch auf Grund der Zahlen von Bodländer und Storbeck für die Cuprikupfergehalte in Abhängigkeit von der Chlorkaliumkonzentration eine Kurve interpoliert, so findet man durch Extrapolation auf 0,5-n-KCl einen Gehalt von etwa 0,01 Millimol zweiwertiges Kupfer pro Liter. Wenn man die berechnete Annahme macht, daß der im Wasser gelöste Sauerstoff das einwertige Kupfer quantitativ zum zweiwertigen oxydiert, so entspricht diese Kupfermenge 0,0025 Millimol gleich 0,08 mg Sauerstoff im Liter. Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser ist, je nach der Konzentration des Kochsalzes und der Temperatur, auf 20 bis 30 mg pro Liter zu schätzen. Der freie Sauerstoff muß also bis auf 0,4% seines ursprünglichen Gehaltes aufgebraucht sein, ehe überhaupt eine Kupferausscheidung nach Gl. (2) beginnen kann; Laboratoriumserfahrungen, über die an anderer Stelle dieses Heftes¹⁾ berichtet wird, lehren jedoch, daß bereits bei ungleich höheren Sauerstoffkonzentrationen eine lebhafte Umsetzung des Messings mit der Lösung unter Abscheidung des Kupfers stattfindet, wenn die Lösung kupferhaltig ist.

Auch erscheint es bei der Geschwindigkeit, mit der die Entzinkung des Messings in der Praxis oft fortschreitet, recht unwahrscheinlich, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers an den Stellen, wo das Messing angegriffen wird, normalerweise so weit sinken kann, da sonst die Auflösung des Messings nur ungemein langsam erfolgen könnte.

Anders könnten die Verhältnisse bei Landkondensatoren liegen, die mit Binnenwasser gespeist werden. Die Gleichgewichtskonzentration des zweiwertigen Kupfers könnte in solchen Anlagen bis zum hundertfachen Betrage der oben angegebenen steigen, und demgemäß müßte der Zerfall der Cuprostufe nach Gl. (2) viel lebhafter verlaufen. In Wirklichkeit ist die Gefahr der Entzinkung bei Landanlagen bekanntlich viel geringer. Auch das spricht dagegen, daß Reaktion (2) bei der Entzinkung des Messings eine erhebliche Rolle spielen kann.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei Laboratoriumsversuchen die Kupferausscheidung aus dem Kupferchlorür auf Messing nicht durch freiwillige Zersetzung des einwertigen Kupfers, sondern auf dem Wege der Reduktion durch das unedlere Messing erfolgt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dasselbe für die praktischen Fälle der lokalen Entzinkung an See- und Landanlagen gilt.

¹⁾ G. Masing und L. Koch: dieses Heft S. 257.

Rekristallisation und Erholung (Kristallvergütung) bei Metallen.

Von Georg Masing.

Mit 4 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 30. September 1925.

1.

Unter Rekristallisation wird bekanntlich eine mikroskopisch feststellbare Veränderung des Gefüges kristallinischer Stoffe ohne allotropische Umwandlungen oder Reaktionen bei der Erhitzung verstanden. Im folgenden werden wir uns zunächst auf die Rekristallisation von vorher kaltgereckten Metallen beschränken. Bei diesen läßt es sich mikroskopisch nachweisen, daß bei der Rekristallisation ein neues Kristallaggregat mit neuen Kristallgrenzen, die mit denen, welche vor der Kaltreckung oder nach dieser bestanden hatten, nicht zusammenfallen, entsteht. Auch läßt sich bei einer Rekristallisation nach stärkerer Kaltreckung bei der mikroskopischen Betrachtung, z. B. nach der Methode der dislozierten Reflexion (der Ätzfiguren) meistens kein Zusammenhang der Orientierung der bei der Rekristallisation auftretenden Kristallite mit der vor der Rekristallisation an der betreffenden Stelle vorhanden gewesenen Orientierung feststellen. Es handelt sich also um eine Neubildung des Gefüges, wobei die Frage, ob die neuen nach der Rekristallisation wahrnehmbaren Kristallite hierbei wirklich neu entstehen oder als Keime im rekristallisierenden Material bereits vorgebildet sind, zunächst außerhalb der Betrachtung bleibt.

Die Rekristallisation wird von einer Beseitigung der als Verfestigung bezeichneten durch die Kaltreckung hervorgerufenen Änderungen der technischen Eigenschaften eines Metalles begleitet. Man nimmt meistens wahr, daß die Erhitzung auf verhältnismäßig niedrige Temperaturen nur einen geringen Abfall der (bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten) Härte hervorruft und daß dann ein sehr schneller Härteabfall einsetzt, dem wieder ein langsamerer folgt. Ein solcher Verlauf ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Erfahrung lehrt, daß die mikroskopisch nachweisbare Rekristallisation etwa bei der Temperatur t beginnt, bei der der schnelle Abfall der Härte einsetzt. Oft verläuft die Kurve etwas anders (Abb. 2), wie das z. B. bei Messing von Körber und Wieland¹⁾ festgestellt worden ist, indem eine geringere Erhitzung zunächst eine Erhöhung der Härte herbeiführt, bis der schnelle Härteabfall und zugleich die Rekristallisation einsetzt.

Worauf die Härteänderungen und allgemeiner die Festigkeitsänderungen bei den tieferen Temperaturen zurückzuführen sind, ist noch nicht eingehend untersucht, doch spielen hierbei die Eigenspannungen zweifellos eine große Rolle, und insbesondere sind die anfänglichen Steigerungen der Härte und mancher anderen technischen

¹⁾ Körber und Wieland: Mitt. Eisenforsch. 3, 57.

Eigenschaften höchstwahrscheinlich auf den Ausgleich von Eigenspannungen zurückzuführen¹⁾. Hierauf werden wir im weiteren noch zurückkommen. Das wesentliche der betrachteten Fälle ist, daß die Rekristallisation, die Neuordnung oder Regenerierung des durch das Kaltrecken verbildeten Gefüges beinahe gleichzeitig mit einer schnellen Entfestigung einsetzt.

Während in manchen Fällen, wie erwähnt, der Nachweis gelungen ist, daß die Rekristallisation und die Entfestigung eines kaltgereckten Metalles gleichzeitig einsetzen, wird in anderen Fällen, und zwar besonders sicher und sauber bei Einkristallgebilden, eine Entfestigung unter dem Einfluß der Erhitzung ohne eine mikroskopisch nachweisbare Veränderung oder Neubildung des Gefüges beobachtet. Diese Erscheinung ist von Polanyi und Schmid²⁾ als Erholung und von Groß³⁾ und von Koref⁴⁾ zugleich mit einer Formulierung einer Vorstellung über die Atomistik des Vorganges als Kristallvergütung bezeichnet worden⁵⁾.

Sie war zunächst rätselhaft und erst neuerdings ist ihre nahe Verwandtschaft mit der Rekristallisation betont worden. Trotzdem besteht noch vielfach der Eindruck, als wenn zwischen beiden Erscheinungsgruppen ein Gegensatz besteht. Im folgenden sollen über die Natur der Rekristallisation und ihre Beziehung zur Erholung einige allgemeinere Überlegungen mitgeteilt werden.

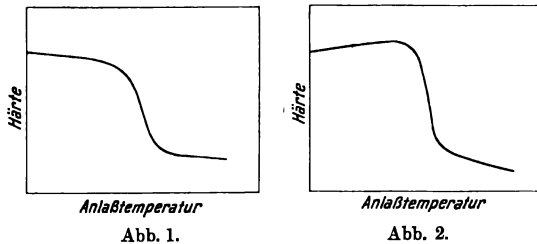


Abb. 1. Einfluß des Anlassens auf die Härte eines kaltgereckten Metalls.

2.

Über die die Rekristallisation hervorrufenden Ursachen besteht heute in der Fachliteratur noch keine Einigkeit. Es ist hier nicht der Platz, darüber in eine Diskussion einzutreten. Im folgenden wird der Standpunkt vertreten, auf den sich zuerst Czochralski⁶⁾ und dann mit mancherlei Änderungen u. a. Masing⁷⁾, Groß³⁾, Polanyi²⁾ und Koref⁴⁾ gestellt haben, und der jetzt immer mehr zur Geltung gelangt, nämlich, daß für den Vorgang der Rekristallisation der durch die Kaltreckung hervorgerufene Zwangszustand des kristallinen Gefüges, der z. B. in außerordentlich starken elastischen Verspannungen bestehen kann, in erster Linie entscheidend ist. Die Rekristallisation besteht in der Beseitigung dieses Zwangszustandes, wobei der Ausgleich der Spannungen aus Gründen, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht, nur unter Neubildung des Gefüges, also durch die atomare Umgruppierung, erfolgen kann⁸⁾. Die Bildung der Kristallite des Gefüges eines rekristallisierenden

¹⁾ Vgl. z. B. Ledebur-Bauer, Die Legierungen. 6. Aufl., Berlin 1924.

²⁾ G. Masing und M. Polanyi: Kaltreckung und Verfestigung, Erg. exakt. Naturwissensch. 2, 177 (1923).

³⁾ R. Groß: Z. f. Metallkunde 16, 18 und 344 (1924).

⁴⁾ F. Koref: Z. f. Metallkunde 17, 213 (1925).

⁵⁾ Vgl. hierzu ferner R. Glocker, E. Kaupp und H. Widmann: Z. f. Metallkunde 17, 353 (1925) und G. Sachs und E. Schiebold: Z. f. Metallkunde 17, 400 (1925).

⁶⁾ J. Czochralsky: Int. Z. f. Metallographie 8 (1916).

⁷⁾ G. Masing: Z. f. Metallkunde 12, 457, 1920.

⁸⁾ Vgl. z. B. G. Masing und M. Polanyi: a. a. O.; G. Masing: Z. f. Metallkunde.

Metalls erfolgt ebenso wie das Wachstum der Kristalle überhaupt, d. h. die Kristallite wachsen durch Angliederung einer Atomschicht nach der anderen an bereits vorhandene Kristallisationszentren. Bei der Kristallisation aus der Schmelze wachsen die Kristalle, weil sie thermodynamisch beständiger sind, als die (unterkühlte) Schmelze. Ähnlich wird auch bei dem Rekristallisationsvorgang angenommen, daß der neu wachsende spannungsfreiere Kristallkeim thermodynamisch beständiger ist als das mit Spannungen beladene Gefüge. Die Gesundung des Gefüges erfolgt also hierbei in der Weise, daß spannungsfreiere, thermodynamisch beständigere Kristallelemente auf Kosten der unbeständigeren Umgebung wachsen. In Abb. 3 sind als Ordinaten die Spannungen als Beispiel des Zwangszustandes und als Abzissen die Abstände von einem beliebigen Punkte innerhalb eines kaltgereckten Metalles dargestellt. Die Kurve *mnpqr* stellt also schematisch die räumliche Verteilung der Spannungen in einem kaltgereckten Metall dar. Bei der Rekristallisation beeinflussen sich zwei benachbarte Kristallelemente *a* und *b* gegenseitig in der Weise, daß das unbeständigere *a* unter Erhöhung seines Beständigkeitsgrades zugleich die Orientierung von *b* annimmt; nach dieser Vorstellung würde eine anfängliche Spannungsverteilung *mnpqr* nach einer Reihe von Zwischenzuständen durch eine neue Spannungsverteilung *mn'n'o'p'q'r'r* ersetzt werden, wobei die Spannungen bis auf Restbeträge beseitigt sind und die Gebiete *nn'*, *o'q'* und *r'r* zugleich eine einheitliche Orientierung erhalten haben, so daß sie als einheitliche Kristallite zu bezeichnen sind.

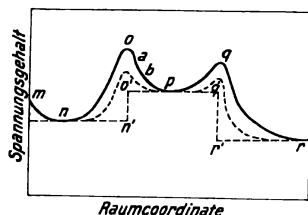


Abb. 3. Rekristallisation ohne Kernbildung.

Wenn die Rekristallisation dahingegen in der Weise erfolgt, daß zunächst neue Kristallite durch Kernbildung entstehen, so verläuft die Rekristallisation etwa nach dem Schema Abb. 4. Etwa an der Stelle, wo der Zwangszustand des Gefüges am größten ist (*o*) und das Gefüge deshalb am unbeständigsten, entsteht ein neuer Kern *o'*, der beinahe frei von Spannungen ist. Er ist thermodynamisch beständiger als das umgebende Gefüge, und wächst deshalb auf seine Kosten. Der Unterschied gegenüber den Verhältnissen von Abb. 3 besteht hauptsächlich in dem von Anfang an bestehenden diskontinuierlichen erheblichen Beständigkeitssprung zwischen dem Kristallkern *o'* und dem umgebenden Gefüge, der in Abb. 3 fehlt, und der den Kristallisationsvorgang beschleunigend beeinflussen muß.

Ob die Rekristallisation normalerweise nach dem Schema Abb. 3 ohne neue Kernbildung oder nach Abb. 4 unter Kernbildung erfolgt, ist eine schwierige und bisher umstrittene Frage, die einer unmittelbaren experimentellen Entscheidung unzugänglich ist. Czochralski vertritt¹⁾ entschieden die Ansicht, daß eine Kernbildung die grundlegende Erscheinung der Rekristallisation ist, während Masing²⁾ die Ansicht vertreten hat, daß sie nur in selteneren Fällen, hauptsächlich bei der sekundären Rekristallisation auftritt³⁾.

¹⁾ J. Czochralski: a. a. O.; Moderne Metallkunde, bei J. Springer, Berlin 1924.

²⁾ G. Masing: Z. f. Metallkunde 12, 457 (1920); Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern I, 2, 96 (1921).

³⁾ R. Glocker mit seinen Mitarbeitern [a. a. O.; Z. f. Phys. 31, 408 (1925)] hat bei der Rekristallisation von Silber die Entstehung einer neuen bevorzugten Kristallorientierung festgestellt und führt sie auf Kernbildung zurück. Auf Grund der Abbildung in seiner Arbeit in der Z. f. Phys. ist

3.

Thermodynamisch erscheinen beide Fälle, Abb. 3 und 4, gleich möglich so daß auf diesem Wege eine Entscheidung über die Frage der Kernbildung bei der Rekristallisation nicht möglich ist. Da wir außerdem, wie erwähnt, keine direkten Methoden zur Feststellung der Kernbildung in rekristallisierenden Metallen haben, so dürfen wir nicht erwarten, jene Frage völlig eindeutig beantworten zu können. Wir müssen uns auf die Erörterung der Frage beschränken, ob die Kernbildung den Verlauf der Rekristallisation entscheidend beeinflußt oder nicht.

Hierzu erinnern wir uns der grundlegenden Eigentümlichkeiten der Kernbildung aus unterkühlten Schmelzen.

1. Die Kernbildung ist ein unwahrscheinlicher Vorgang, der unter gegebenen äußeren Bedingungen nur selten nach statistischen Wahrscheinlichkeitsgesetzen eintritt.

2. Mit der Kernbildung ist eine sprungweise Änderung der Eigenschaften des Stoffes an der betreffenden Stelle verbunden (sprunghafte Erhöhung der thermodynamischen Beständigkeit).

3. Die Kernbildung hängt von der thermischen Molekularbewegung ab und muß also unter gleichbleibenden Beständigkeitsbedingungen mit steigender Temperatur zunehmen.

4. Die Kernbildung wird durch den mit ihr verbundenen Beständigkeitssprung gefördert, im Falle der kristallisierenden Schmelzen also mit dem Grade der Unterkühlung.

Durch Wechselwirkung von 3 und 4 entsteht die bekannte resultierende Temperaturabhängigkeit der Kernbildung unterkühlter Schmelzen mit einem Maximum bei einer bestimmten Temperatur.

Übertragen wir diese Merkmale der Kernbildung auf die Rekristallisation, so erhalten wir folgendes:

1 und 2 gelten auch hier unverändert. Der Beständigkeitsunterschied zwischen dem Rekristallisationskern und dem kaltgereckten Ausgangsgefüge ist in erster Linie durch den Zwangs-(Spannungs-)gehalt des letzteren, also durch die Art und den Betrag der Kaltreckung bestimmt. Im Gegensatz zur Erstarrung der unterkühlten Schmelzen ist der Beständigkeitssprung bei der Kernbildung also von der Temperatur im wesentlichen unabhängig. Die Gesetzmäßigkeit (3) muß deshalb bei der Kernbildung in rekristallisierenden Metallen ungestörter zutage treten, als bei Schmelzen.

Wir kehren nun zu den Verhältnissen der Abb. 3 und 4 zurück und fragen uns, in welcher Weise die Rekristallisation von den Bedingungen abhängen muß, wenn sie — im extremen Falle — ausschließlich durch Kernbildung eingeleitet wird.

Da der mögliche Beständigkeitssprung an den mit den höchsten Spannungen behafteten Stellen am größten ist, ist es am wahrscheinlichsten, daß die Kerne an diesen Stellen entstehen. Man kann also sagen, daß bei einer bestimmten Temperatur t_1 (Abb. 4) während einer bestimmten Zeit eine Kernbildung bei Spannungen oberhalb der Grenze 1 wahrscheinlich ist. Unter diesen Bedingungen ist also innerhalb des in Abb. 4 dargestellten Gebietes die Entstehung nur eines Kernes bei o wahrscheinlich. Solange

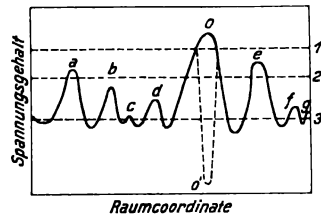


Abb. 4. Rekristallisation mit Kernbildung.

diese Orientierung jedoch bereits im gewalzten Stück angedeutet, so daß zu ihrer Entwicklung keine Kernbildung nötig erscheint. Es bleibt eine offene Frage, warum die anders orientierten Kristallite bei der Rekristallisation aufgezehrt werden.

in der Nachbarschaft kein neuer Kern entstanden ist, wird der Kern o wachsen und aus dem ganzen Gebiet der Abb. 4 wird bei der Rekristallisation nur ein Kristallit entstehen. Wird dahingegen die Rekristallisation bei einer höheren Temperatur t_2 durchgeführt, so ist eine Kernbildung bereits bei der niedrigeren Spannungsgrenze 2 zu erwarten. Bei dieser Temperatur ist im Gebiete der Abb. 4 also die Bildung von vier Kernen a , b , c und e und von vier Kristalliten zu erwarten. Bei einer noch höheren Temperatur t_3 werden dann 8 Kristallite entstehen können usw.

Schon hieraus ergibt sich die Gesetzmäßigkeit, daß eine durch Kernbildung erfolgende Rekristallisation zur Entstehung von um so zahlreicheren Kristallen und also um so feineren Kristallgefügen führt, bei um je höherer Temperatur sie durchgeführt wird.

Hiermit hängt die charakteristische Abhängigkeit der sekundären Rekristallisation von der Erhitzungsgeschwindigkeit zusammen. Es ist praktisch unmöglich, das Metall momentan auf die gewünschte Rekristallisationstemperatur zu bringen. Wird es langsam erhitzt, so verbleibt es längere Zeit bei tieferen Temperaturen und es entstehen zunächst nur wenige Kristallite. Diese wachsen auf Kosten ihrer Umgebung, und ehe die gewünschte Rekristallisationstemperatur erreicht ist, sind einige der Spannungsmaxima durch das Wachstum der ersten Kerne beseitigt. Das resultierende Kristallgefüge ist also um so gröber, je langsamer die Erhitzung gewesen ist.

Erfolgt die Rekristallisation dahingegen nach dem Schema der Abb. 3 ohne Kernbildung, so ist ein größerer Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit nicht zu erwarten, da die Rekristallisation bei höheren Temperaturen im Prinzip ebenso verläuft, wie auch bei tieferen. Da ihre Geschwindigkeit mit der Temperatur schnell zunimmt, so muß das resultierende Rekristallisationsbild in der Hauptsache durch die Höhe der überhaupt erreichten Temperatur bestimmt werden. Die Zahl der zunächst bei der Rekristallisation entstehenden Kristallite ist unabhängig von den Bedingungen durch die Zahl der Minima der Spannungskurve Abb. 3 bestimmt.

Die Entscheidung der Frage, ob bei der Rekristallisation eine Kernbildung statt hat oder nicht, wird weiter erschwert durch einen sekundären Vorgang, der bei derselben niemals ausbleibt und in dem weiteren Kristallwachstum besteht. Die ersten bei der Rekristallisation entstandenen Kristallite verändern bei weiterer Erhitzung ihre Größe und Gestalt, indem ihre Korngrenzen wandern. Hierbei wird durchweg eine Vergrößerung des Kornes wahrgenommen.

4.

Die Erfahrung lehrt, daß im Normalfall der Rekristallisation das Schema von Czochralski¹⁾ gilt, nach dem die Korngröße eines rekristallisierten Metalles durch den Kaltreckungsgrad und die Rekristallisationstemperatur bestimmt wird. Mit steigender Temperatur werden die Kristallite schnell größer. Die Erhitzungsgeschwindigkeit geht in das Rekristallisationsschema von Czochralski nicht ein.

Ferner konnte Masing²⁾ feststellen, daß das Gefüge, das in kaltgerecktem Zinn, Zink oder Kadmium zunächst bei der Rekristallisation entsteht, von der Erhitzungsgeschwindigkeit und von der Rekristallisationstemperatur weitgehend anabhängig ist. Bei höheren Temperaturen wird dieses primäre Gefüge sehr schnell — bei Zinn bei 150° in etwa einer Minute — bereits durch das weitere Kornwachstum verdeckt.

¹⁾ J. Czochralski: a. a. O.

²⁾ G. Masing: Zeitschr. f. Metallkunde 12, 457 (1920).

Zunächst haben die Kristallite aber durchschnittlich annähernd dieselbe Größe, wie das nach längerer Rekristallisation bei tieferen Temperaturen zuerst wahrnehmbare Gefüge.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß bei der normalen Rekristallisation entweder 1. keine nennenswerte Kernbildung stattfindet, oder 2. ihr Einfluß auf das Gefüge im Sinne obiger Ausführungen bei der Rekristallisation sich aus irgendwelchen Gründen überhaupt nicht charakteristisch äußern kann.

Die zweite Möglichkeit ist an und für sich nicht aus den Augen zu lassen; allerdings verliert dann die Frage nach der Kernbildung ihre experimentelle und technische Bedeutung. Es gibt jedoch Fälle, die Masing¹⁾ als sekundäre Rekristallisation bezeichnet hat, in denen die Abhängigkeit der Rekristallisation von der Erhitzungsgeschwindigkeit im Sinne der obigen Ausführungen sehr deutlich zutage tritt. Hieraus hat Masing seinerzeit den Schluß gezogen, daß er sich in diesen Fällen um eine Kernbildung handelt. Die Bezeichnung sekundär rechtfertigt sich aus dem Grunde, weil sie bisher niemals im Anfang der Rekristallisation, sondern stets erst nach dem Einsetzen der normalen, primären Rekristallisation beobachtet worden ist. Eines ihrer charakteristischen Merkmale, das gestattet, auf einem Schliffbild oft mit Sicherheit ihr Vorhandensein festzustellen, besteht darin, daß das Kristallgefüge nicht gleichmäßig ist, mit statistisch ungeordneter Verteilung der Kristallgrößen, sondern daß innerhalb eines derartigen, verhältnismäßig feinkörnigen Gefüges, einzelne sehr viel größere Kristallite auftreten. Von diesen läßt es sich dann zeigen, daß sie das umgebende Gefüge unvermittelt aufzehren und sehr schnell wachsen. Solche Kristallbildungen konnten inzwischen in einer Reihe von Veröffentlichungen nachgewiesen und können, zum Teil im Zusammenhang mit ihrer Temperaturabhängigkeit, mit großer Wahrscheinlichkeit als Fälle der sekundären Rekristallisation gedeutet werden²⁾.

Es müssen hier einige Bemerkungen zur Begriffsbestimmung der Kernbildung gemacht werden. Über ihren molekularen Mechanismus ist nichts ausgesagt worden, und diese Frage soll auch ganz offenbleiben. Wenn wir oben von einer Kernbildung bei der Rekristallisation gesprochen haben, so sollte damit nur gesagt werden, daß die Entstehung der Kristallite nach ähnlichen oben geschilderten statistischen Gesetzen und unter Verzögerung und Beständigkeitssprung erfolgt, wie bei der Keimbildung in den Schmelzen. Die Kernbildung bei der Rekristallisation bedeutet, daß der Zwangszustand (die Spannungen) an einer bestimmten Stelle sprungweise beseitigt wird unter Bildung eines ganz oder beinahe spannungsfreien Kristallfragments. Man kann sich diesen Vorgang z. B. rein mechanisch so vorstellen, daß eine Ausrichtung eines Volumenelementes unter teilweiser Lösung seines Zusammenhanges mit dem umgebenden Metall stattfindet, man kann den Vorgang aber auch atomistisch denken.

Über den Zusammenhang der Orientierung des entstehenden Kristalles mit der ursprünglichen Kristallorientierung an dieser Stelle läßt sich in beiden Fällen praktisch nichts aussagen³⁾. Die Kernbildung erfolgt immer an den Stellen des höchsten

¹⁾ G. Masing: Zeitschr. f. Metallkunde 12, 457 (1920).

²⁾ Vgl. z. B. H. C. St. Carpenter und C. F. Elam: Journ. Inst. Metals 1920, II; 1921, I. Engineering 90, 385, 424; 111, 302. Oberhoffer und Oertel: Stahl und Eisen 1924, 560. Alterthum: Z. phys. Ch. 110, 1 (1924). Hierher gehört ferner anscheinend allgemein die Rekristallisation nach der kritischen Reckbehandlung des Eisens, vgl. Oberhoffer: Das technische Eisen, 2. Aufl. Berlin bei J. Springer, 1925, 5, 374.

³⁾ Vgl. R. Glocker: a. a. O.

Zwanges, an denen die stärkste Gitterverknüpfung nach Polanyi¹⁾ oder wilde Verlagerung nach Groß²⁾ besteht. An solchen Stellen sind schon vor der Kernbildung alle möglichen Kristallorientierungen wirbelartig durcheinander anzunehmen. Auch wenn bei der „Kernbildung“ die Orientierung des sich von den Spannungen befreienden Elementes nicht verändert wird, ist die Entstehung aller Orientierungen im Rekristallisationsgefüge möglich. Im Falle eines polykristallinen Metalles ist hierüber nichts Bestimmtes vorauszusagen, es muß also ein Gefüge mit statistisch ungeordneter Orientierungsverteilung entstehen.

Es gibt also Fälle (der sekundären Rekristallisation), in denen, wie wir gesehen haben, sich die Kernbildung bei der Rekristallisation in der erwarteten Weise auswirkt. Damit wird die Wahrscheinlichkeit größer, daß in den Fällen der normalen Rekristallisation, in denen sie sich nicht auswirkt, sie überhaupt nicht nennenswert auftritt.

Einen Schritt weiter bringen uns die bisherigen Erfahrungen der Röntgenanalyse der rekristallisierenden Metalle³⁾. Es hat sich allgemein gezeigt, daß in den ersten Stadien der Rekristallisation die asteristische Sternfigur, also die Faserstruktur des kaltgereckten Metalles erhalten bleibt, ja, zuweilen noch sauberer ausgeprägt wird. Zuweilen, bei doppelter Faserstruktur, verschwindet bei der Rekristallisation zunächst die eine Kristallanordnung, während die andere erhalten bleibt⁴⁾. Bei höheren Temperaturen tritt allmählich in steigendem Maße eine statistisch ungeordnete Verteilung der Orientierungen ein, wie auch eigene Beobachtungen an Aluminiumfolien gezeigt haben.

Hieraus ist zweierlei zu schließen. Erstens tritt in den ersten Stadien der Rekristallisation normalerweise keine Kernbildung auf oder sie spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle. Dieses Stadium dauert zuweilen ziemlich lange an, oft bis lange nach völliger Beseitigung der mechanischen Verfestigung. Würde hierbei eine Kernbildung eintreten, so wäre die Erhaltung der Faserstruktur nicht zu verstehen. Andererseits muß bei höheren Temperaturen zweifellos eine Kernbildung eintreten, denn ohne Kernbildung wäre der allmähliche Verlust der Faserstruktur nicht zu erklären. Solange aber Spuren einer solchen noch wahrnehmbar sind, sind auch Teile des ursprünglichen Rekristallisationsgefüges vorhanden, die ohne Kernbildung entstanden sind.

Folgende Vorstellung des normalen Rekristallisationsvorganges ist also die wahrscheinlichste. Er erfolgt im wesentlichen nach Abb. 3 ohne Kernbildung. Daneben findet in geringem Umfange auch Kernbildung statt, die bei höheren Temperaturen anscheinend mehr Bedeutung gewinnt. Trotzdem Spuren einer solchen sich im Röntgenbild schon verhältnismäßig früh zeigen, vermögen die durch Kernbildung neu entstandenen Kristallite trotz erheblicher weiterer Temperatursteigerung das primäre Rekristallisationsgefüge nicht voll aufzuzehren, solange die Spuren der Faserstruktur noch wahrzunehmen sind. Hieraus folgt, daß zwischen den durch Kernbildung entstehenden und der ohne diese wachsender Kristallite kein wesentlicher Beständigkeitsunterschied besteht. — Ist das aber der Fall, liegt der Punkt o' der Abb. 4 nur unwesentlich unterhalb der Minima m , so besteht auch hinsichtlich des Mechanismus der

¹⁾ M. Polanyi: Vortrag im Ausschuß für Rekristallisation der Ges. f. Metallkunde im Jahre 1922; G. Masing und Polanyi: a. a. O.

²⁾ R. Groß: a. a. O.

³⁾ Siehe z. B. Nishikawa und Osahara: Phys. Rev. 15 38 (1920); Z. f. Metallkunde 13, 282 (1921). R. Glocker: Z. f. Metallkunde 16 (1924), 377.

⁴⁾ M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weißenberg; Z. f. Physik 1921, 7, 181.

weiteren Rekristallisation gar kein Unterschied, gleichgültig ob sie mit oder ohne Kernbildung erfolgt.

Auf alle Fälle sind wir also berechtigt, den Rekristallisationsvorgang laut Abb. 3 als im Normalfall typisch zu betrachten. Der Unterschied der normalen, primären und der abnormen sekundären Rekristallisation besteht also nicht darin, daß bei der einen im Gegensatz zur anderen Kernbildung eintritt, sondern anscheinend darin, daß sie sich bei der sekundären Rekristallisation frei auswirken kann, während das bei der normalen Rekristallisation nicht möglich ist.

Welche Umstände es sind, die Kernbildung, die, wie wir gesehen haben, auch im Normalfalle der Rekristallisation als Begleiterscheinung auftritt, nur in den Ausnahmefällen der sekundären Rekristallisation zu einem den Vorgang bestimmenden Faktor werden lassen, können wir zur Zeit nicht sagen. Es ist sowohl prinzipiell, als auch technisch von Wichtigkeit, dieses Problem weiter zu verfolgen.

5.

Der experimentelle Nachweis der Erholung oder Kristallvergütung besteht in erster Linie in der Feststellung einer Entfestigung ohne nachweisbare Rekristallisation, d. h. ohne die Entstehung von neuen Kristallgrenzen oder von neu orientierten Kristalliten. Eine Änderung der Festigkeit infolge der Erhitzung eines kaltgereckten Metalles ohne Rekristallisation kann jedoch verschiedene Ursachen haben.

Es gibt Änderungen der Festigkeitseigenschaften, die ohne eine Annahme von atomistischen Vorgängen in obigem Sinne erklärt werden können, und zwar durch Änderungen des inneren Spannungszustandes. Es ist seit den Arbeiten von Heyn¹⁾ allgemein bekannt, daß bei der Kaltreckung in den Metallen Eigenspannungen entstehen. Diese Eigenspannungen gehen unter dem Einfluß der Erhitzung heraus, und zwar, wie man annehmen kann, ohne Neuordnung des Gefüges durch mechanische Verschiebungen der verspannten Teile. Diese Verschiebungen werden bei höheren Temperaturen dadurch herbeigeführt, daß die Elastizitätsgrenze der Metalle mit steigender Temperatur sinkt, und zwar kontinuierlich. Dementsprechend können nur geringere Spannungen gehalten werden, und der Spannungsgehalt sinkt mit steigender Erhitzungstemperatur gleichfalls kontinuierlich, beginnend mit den geringsten Erhitzungsgraden.

Die naheliegendste und am häufigsten vorkommende Wirkung der Eigenspannungen (erster Art) besteht in einer Erniedrigung der Festigkeitseigenschaften des Metalles. Dementsprechend muß eine Beseitigung der Spannungen eine Erhöhung der Festigkeit herbeiführen. Für den Einfluß der geringen Erhitzungsgrade auf die Festigkeitseigenschaften wird man in diesem Falle eine Kurve des Types Abb. 2 erhalten.

Heyn²⁾ und später Masing³⁾ haben jedoch gezeigt, daß die Eigenspannungen unter gewissen Voraussetzungen auch eine einseitige Erhöhung der Festigkeit herbeiführen können (Spannungsverfestigung). Ihr Zusammenhang mit den Bedingungen des vorangehenden Kaltreckungsvorganges ist noch nicht untersucht.

¹⁾ E. Heyn und O. Bauer: *Int. Z. f. Metallographie* 1, 16 (1911); E. Meyer, *Materialienkunde für Maschinenbauer* II 1, Berlin 1912.

²⁾ E. Heyn: *Metall und Erz* 15, 411, 436 (1918). *Festschrift d. Kaiser Wilhelm - Gesellschaft*, Berlin 1921.

³⁾ G. Masing: *Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern*.

Eine Beseitigung oder Erniedrigung dieser Spannungen (zweiter Art) muß also eine Erniedrigung der Festigkeit herbeiführen.

Herrschen also in einem kaltgereckten Metall die Spannungen zweiter Art vor, so ist ein Einfluß der Erhitzung auf die Festigkeitseigenschaften gemäß Abb. 1 zu erwarten.

Wenn man auch die mechanische Entfestigung ohne nachweisbare Rekristallisation allgemein als Erholung bezeichnen kann und demgemäß auch der Spannungsausgleich unter diesen Begriff fällt, so wird bei der Kristallvergütung nur an einen atomistischen Vorgang in den Kristallen des Metalls gedacht, der ohne Rekristallisation die Entfestigung herbeiführt. In diesem Sinne kann man den Sammelbegriff der Erholung in zwei Untergruppen der Spannungsentfestigung und der Kristallvergütung unterteilen.

Die Berechtigung, gewisse Vorgänge der Erholung als atomistische Kristallvergütung aufzufassen, beruht in erster Linie auf der großen Langsamkeit, mit der die mechanische Entfestigung zuweilen im Vergleich mit der normalen Spannungsentfestigung erfolgt. Während die Eigenspannungen sich bereits vor Erreichung der Rekristallisationstemperatur ausgleichen, und zwar bei um so tieferen Temperaturen, je einfacher ihre räumliche Verteilung ist, tritt die Entfestigung der Einkristalle ohne Rekristallisation vielfach erst weit oberhalb der unteren Temperaturgrenze der Rekristallisation des polykristallinen Metalles ein. Wenn aber bei der Verfestigung des Einkristalles Eigenspannungen auch eine Rolle spielen, so ist ihre Verteilung sicher viel einfacher als bei einem vielkristallinen Metall und demnach wäre ihr Ausgleich bei noch tieferer Temperatur zu erwarten.

Ein zweites, direktes Argument für die atomistische Auffassung der Kristallvergütung besteht in den von Groß¹ hierbei festgestellten Änderungen der röntgenographischen Faserstruktur (siehe weiter unten), die wohl nicht auf den Ausgleich von Eigenspannungen zurückgeführt werden können. Bei diesen ist nämlich in erster Linie eine geradlinige, planparallele Verschiebung der verspannten Teile anzunehmen, die keine Orientierungsänderung nach sich zieht.

Wenn es außer dem Ausgleich der Spannungen einen prinzipiell davon verschiedenen Vorgang der Entfestigung ohne Rekristallisation, also eine atomistische Kristallvergütung gibt, so entsteht die Frage, wie diese beiden Erscheinungsgruppen experimentell gegeneinander abzugrenzen sind. Diese Abgrenzung braucht nur gegen die Spannungen zweiter Art vorgenommen werden, da die Spannungen erster Art bei der Erhitzung je zunächst eine geringe Verfestigung herbeiführen.

Ein Mittel dazu bietet die Eigentümlichkeit der Spannungen zweiter Art, daß, wenn durch sie für eine Art der Beanspruchung eine Verfestigung, für die entgegengesetzte eine ebenso große Schwächung des Materials (Bauschinger-Effekt) herbeigeführt wird²). Ein durch Eigenspannungen gegen Zug verfestigtes Metall ist z. B. gegen Stauchung geschwächt. Unter dem Einfluß einer geringen Erhitzung wird also die Streckgrenze erniedrigt, die Stauchgrenze aber erhöht werden. Durch eine Umkehr des Beanspruchungssinnes muß also im Falle der Spannungen zweiter Art eine Temperaturkurve nach Abb. 1 in eine nach Abb. 2 verwandelt werden können. Eine derartige Umkehrung ist allerdings nicht immer möglich (z. B.

¹) R. Groß: a. a. O.

²) Vgl. z. B. Heyn: Festschrift a. a. O.; G. Masing und M. Polanyi: a. a. O.; G. Masing und G. Maucksch: Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern.

nicht bei einer Härtebestimmung). Im Prinzip lassen sich aber mit Hilfe dieses Merkmales eine Spannungsveränderung und eine Kristallvergütung wohl mit ausreichender Sicherheit, wenn auch umständlich, voneinander unterscheiden.

Ein drittes Hilfsmittel muß in der verschiedenen Temperaturabhängigkeit des Ausgleiches der Eigenspannungen und der Entfestigung durch Kristallvergütung bestehen. Der Ausgleich der Eigenspannungen beginnt bei der geringsten Erhitzung über die Temperatur der vorangegangenen Reckung ohne jede Temperaturschwelle, während die Kristallvergütung eine gewisse Temperaturbeweglichkeit verlangt, und die durch die bewirkte Entfestigung demnach erst oberhalb einer gewissen, von der Reckungstemperatur verschiedenen Temperaturschwelle zu erwarten ist. Koref¹⁾ bringt in seiner Arbeit eine Erholungskurve für vielkristallines Wolfram durch Kristallvergütung, die eine derartige Schwelle (Beginn der Entfestigung) bei etwa 700° zeigt. Die Zurückführung dieser Richtungsänderung auf Kontaktvergütung scheint jedoch noch nicht ganz eindeutig zu sein, vgl. weiter unten.

Wenn die Eigenspannungen ohne Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des Metalles sind, ist von einer geringen Erhitzung überhaupt kein Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften bei gewöhnlicher Temperatur zu erwarten. Das ist insbesondere bei Einkristallkörpern zu erwarten.

Mit der Natur der Kristallvergütung haben sich besonders eingehend Groß²⁾ und Koref¹⁾ beschäftigt. Groß stellt an einem Wolframblech fest, daß durch eine entsprechende Wärmebehandlung die verschwommenen Linien des asteristischen Sternes sich in „messerscharfe“ umwandelt. Das Schliffbild zeigt, daß „von wirklicher Rekristallisation“ keine Rede ist. Trotzdem sind die durch das Walzen erzeugten mechanischen Eigenschaften gelegentlich recht weitgehend zurückgebildet. Die Kristallvergütung faßt Groß als „einen Rekristallisationsakt besonderer Art“ auf, „der sich bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen abspielt“. Dieser Akt besteht darin, daß die „wilde Verlagerung“ (Verknüpfung) der besonders stark beanspruchten Körperteile unter Anschluß an die Kristallstruktur der weniger „verlagert“ gewesenen Umgebung beseitigt wird.

Koref faßt in ähnlichem Sinne die Kristallvergütung als „eine besondere Art von Rekristallisation, nämlich als eine unsichtbare oder submikroskopische Rekristallisation“ auf. Er schreibt weiter¹⁾: „Sie tritt dann ein, wenn die durch Verfälschung an den Gleitflächen gestörten Bezirke so klein sind, daß bei der durch Temperatur hervorgerufenen Umorientierung diese Partien die Orientierung des sie umgebenden gesunden Kristalles annehmen. Hat dagegen die elastische Verspannung und Verfälschung ein gewisses Maß überschritten“, . . . „so sind die stark verfälschten Stellen Herde für das Anwachsen unabhängig orientierter gesunder Kristalle, und die eigentliche Rekristallisation setzt ein“. „Ist infolge der Stärke der Deformation, wie sie insbesondere bei Vielkristallen vorkommen kann, die Rekristallisation auch unvermeidlich, so kann vor der Rekristallisation und unabhängig von ihr eine parallele Vergütung eintreten.“

Bei der Vergütung handelt es sich also, wie auch Groß bemerkt, nach dieser Auffassung genau um denselben Vorgang, den wir oben als den einleitenden und zugleich als den grundlegenden Vorgang der Rekristallisation nach Abb. 3 erkannt haben, nämlich um das Wachsen eines weniger gestörten Gitters auf Kosten eines benachbarten stärker gestörten. Zwischen dem Mechanismus der Rekristallisation

¹⁾ F. Koref: a. a. O.

²⁾ R. Gross: a. a. O.

und der Kristallerholung besteht somit, sofern man von der Kernbildung absieht, überhaupt kein Unterschied.

Trotzdem ist eine praktische Trennung der Kristallvergütung und Rekristallisation für kaltgereckte Einkristallkörper durchaus möglich. Für diese trifft die Ansicht von Koref sicher zu, daß es eine Frage des Kaltreckungsgrades ist, ob das nach der Erhitzung festgestellte Gefüge mit dem ursprünglichen identisch ist, oder ob ein neues entstanden ist. Anders steht es jedoch bei den vielkristallinen Aggregaten. Bei diesen sind, wie insbesondere Polanyi und seine Mitarbeiter gezeigt haben, die Korngrenzen stets ein Ort besonders starken Zwangs. Eine Beseitigung dieses Zwanges auf dem Wege der Kristallvergütung durch Anschluß der verspannten Kristallteile an gesunde wird wohl immer zu kleineren oder größeren Verschiebungen der Korngrenzen führen; die damit gegebene Veränderung des Gefüges ist aber nach der Definition und nach dem Sprachgebrauch als Rekristallisation zu bezeichnen.

Auch diese Betrachtung zeigt, daß zwischen der Kristallerholung- oder vergütung und der Rekristallisation, sofern man von der Kernbildung absieht, ein rein äußerlicher Unterschied nicht im Vorgang, sondern nur im Ergebnis besteht, das entweder eine mit der ursprünglichen identische oder eine nachweislich veränderte Kristallstruktur ist. Ob das eine oder das andere der Fall ist, kann auch von äußerlichen Bedingungen abhängen. Befindet sich ein Gebiet erhöhten Zwanges innerhalb eines Kristalles längs einer Glühfläche, so kann es unter Umständen durch Vergütung beseitigt werden — es entsteht keine Korngrenze. Berührt dieses Gebiet eine Kristallgrenze, so ist unter ähnlichen Bedingungen eine Verschiebung derselben, also eine Rekristallisation zu erwarten.

6.

Sind die Grundvorgänge der Rekristallisation und Kristallerholung oder Vergütung identisch, so müssen sie auch unter denselben Temperaturbedingungen erfolgen. Insbesondere ist nicht zu erwarten, daß die Kristallvergütung, die ja, wie Koref bemerkt, in erster Linie an nur wenig kaltgereckten Einkristallgebilden beobachtet wird, wesentlich unterhalb der Temperaturschwelle der Rekristallisation stark kaltgereckter Metalle eintritt. Die Erfahrung an Einkristallgebilden bestätigt das, wie folgende Tabelle zeigt.

Metall	Temperatur der betrachteten Erholung (Vergütung)	Temperaturschwelle der Rekristallisation
Sn.	gew.	unterhalb d. gew. Temp.
Zn	gew.	dgl.
Bi	gew.	?
W	oberhalb 2000°	unterhalb 1500°

Bei den Versuchen von Groß mit Steinsalz unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sind, da der Einfluß des Wassers auf das Steinsalz noch nicht endgültig geklärt ist, Störungen möglich, und deshalb wird die dabei beobachtete Verringerung der Festigkeit mit Abnahme der Dehnungsgeschwindigkeit noch nicht als sicherer Nachweis einer Kristallvergütung betrachtet.

Nicht so klar ist die Sachlage zunächst bei den vielkristallinen Metallen. Bei diesen betrachtet Koref, wie wir gesehen haben, die Kristallvergütung als Ein-

leitungsvorgang der Rekristallisation. Ja, nach seinen Messungen am Wolfram beginnt ein Abfall der Festigkeit und also die Kristallvergütung bereits bei 700° , während die Temperaturschwelle der Rekristallisation erst bei etwa 1500° liegen soll.

Die letztere Zahl scheint jedoch sehr hoch gegriffen zu sein und scheint die Temperatur anzugeben, bei der die mikroskopisch wahrnehmbaren Fasern des Wolframmetalles in einzelne Kristallite zerfallen. Diesem Zerfall gehen jedoch geringere Änderungen seiner Struktur voran, die sich, wie Koref bemerkt, in der Vergrößerung der Fasern und vor allem darin äußern, daß die vorher schnurgeraden Fasern wellig werden [ähnliche Erscheinungen haben z. B. Carpenter und Elam¹⁾ am Aluminium beschrieben]. Die Temperaturgrenze dieser Änderungen liegt in der Größenordnung von 1000° , hängt jedoch stark von der Reinheit des Wolframs ab. Da es sich hierbei bereits um Änderungen des Gefüges handelt, kann man sie wohl als Beginn der Rekristallisation betrachten.

Es erscheint ferner nicht ganz sicher, daß die Richtungsänderung der Kurve in der Gegend von 700° der Temperaturschwelle der Kristallvergütung entspricht. Die technische „Kaltreckung“ des Wolframs geschieht nämlich bei den geringeren Drahtdurchmessern bei dunkler Rotglut; wenn diese Temperatur in der Ziehdule selbst auch geringer sein mag, so wird bei der jedem Zug vorangehenden Erhitzung des Drahtes doch wohl dunkle Rotglut erreicht. Der Draht befindet sich also bei der Reckung in einem Temperaturgebiet, das von 700° nicht sehr verschieden ist; beim Ziehen entstehen nun Spannungen, die sich bei diesen Temperaturen noch halten können. Bei einer nachträglichen Erhitzung von der Zimmertemperatur an kann ein weiterer Ausgleich der Spannungen nur oberhalb der Temperatur der vorangegangenen Reckung eintreten und dadurch der Eindruck einer Temperaturschwelle hervorgerufen werden.

Nach Tammann und Mansuri²⁾ kann man die Temperaturgrenze der Rekristallisation durch das beginnende Haften der Körner eines Metallpulvers beim Rühren feststellen. Bei dem Silber stimmt die so bestimmte Grenze gut mit anderen Erfahrungen, bei den meisten anderen Metallen wird sie jedoch, wohl infolge störender Oxydschichten an der Oberfläche, zu hoch gefunden. Eine sinngemäße Abänderung dieser Methode wäre die Feststellung des Beginnes der Sinterung von Preßlingen aus Metallpulver. Bei feinverteiltem (schwarzem) Wolfram wird tatsächlich im Temperaturgebiet von 800 — 1000° bereits eine gewisse Sinterung festgestellt. Diese kann im Anschluß an Tammanns Gedankengänge als Nachweis einer beginnenden Rekristallisation gedeutet werden.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß zwischen dem Beginn der Entfestigung und dem der Rekristallisation auch bei Wolfram keine erheblichen Temperaturdifferenzen bestehen dürften. Hierzu ist zu bemerken, daß die Anfänge der Rekristallisation bei vielkristallinen Metallen lange nicht mit der Schärfe festgestellt werden können, wie beim Einkristall, wo die Entscheidung Rekristallisation oder Erholung gar keinem Zweifel unterliegen kann. Es ist also möglich und nach den bisherigen Erfahrungen anzunehmen, daß im Sinne von Koref im Einleitungsstadium der Rekristallisation bereits eine Kristallvergütung einsetzt, ehe bei der Unvollkommenheit unserer Hilfsmittel die Rekristallisation wahrgenommen werden kann, insbesondere wenn am stark kaltgereckten Metall keine Korngrenzen zu erkennen sind. Da an den

¹⁾ Carpenter und Elam: a. a. O. 1920.

²⁾ G. Tammann und O. A. Mansuri: Z. anorg. allg. Chem. 126, 119 (1923).

Korngrenzen in den kaltgereckten Metallen wohl stets besonders starke Verspannungen angehäuft sind, so ist a priori mit einer beginnenden Erholung im Innern der Kristallite auch stets eine Korngrenzenverschiebung, also eine beginnende Rekristallisation in den Fällen geringerer Kaltreckung, in denen die Korngrenzen noch zu erkennen sind, zu erwarten.

Es ist zu bemerken, daß damit das experimentelle Ergebnis von Koref nicht bezweifelt wird. Die abweichende Deutung, zu der der Verfasser gelangt, beruht wohl in erster Linie in einer verschiedenen Begrenzung des Begriffes der Rekristallisation. Während Koref darunter erst die vollendete oder doch fortgeschrittene Neubildung des Gefüges versteht, wird hier jede mikroskopisch nachweisbare Gefügeänderung bereits zur Rekristallisation gerechnet. Es scheint dem Verfasser, daß damit eine eindeutigere Abgrenzung der Gebiete erreicht wird.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß wir keine Veranlassung haben, die Kristallvergütung oder Erholung als besonderen Vorgang der Rekristallisation gegenüberzustellen. Der atomistische Vorgang ist bei beiden identisch. Der Nachweis der Kristallvergütung, also der Beseitigung der Verfestigung bei der Erhitzung durch atomistische Vorgänge ohne mikroskopisch nachweisbare Strukturänderungen zeigt aber, daß auch bei der gewöhnlichen Rekristallisation neben den wahrnehmbaren Korngrenzenverschiebungen und Neubildungen von Kristalliten innere Vorgänge von unbekanntem Ausmaße einherlaufen, die Zwangszustände ohne Gefügeänderung auslösen und demnach als Erholungs- oder Kristallvergütungsvorgänge aufzufassen sind. Die mikroskopisch wahrnehmbaren Strukturänderungen sind also nur Marksteine der uns verborgenen inneren Vorgänge im Metall.

Die experimentell wichtige Feststellung, daß bei kaltgereckten, vielkristallinen Metallen die Entfestigungs- und Rekristallisationsgrenze praktisch annähernd zusammenfallen, bedarf jedoch keiner Revision. Sei es infolge der Vorgänge an den Korngrenzen oder an den viel stärker als im Einkristall blockierten Gleitflächen, muß eine etwa eintretende Vergütung sehr bald auch zur Rekristallisation führen.

Das, was wir als Vergütung und Rekristallisation bezeichnen, sind zwei Erscheinungsformen desselben inneren Vorganges, der die Verfestigung beseitigenden atomistischen Umgruppierung des Raumgitters.

Zusammenfassung.

1. Die Analyse des Rekristallisationsvorganges ergibt, daß bei diesem eine Kernbildung in beschränktem Umfange anzunehmen ist.

2. Bei der normalen (primären) Rekristallisation bleibt diese Kernbildung, abgesehen von der durch sie verursachten fortschreitenden Auflösung der Faserstruktur, ohne nachweislichen Einfluß auf die Entwicklung des Gefüges und spielt nur die Rolle einer Nebenerscheinung.

3. Bei der abnormen (sekundären) Rekristallisation gewinnt die Kernbildung einen ausschlaggebenden Einfluß auf die Rekristallisation. Die Gründe dieses Unterschiedes sind unbekannt.

4. In beiden Fällen ist die Kernbildung eine seltene Erscheinung, und man hat keine Veranlassung, bei der sekundären Rekristallisation eine Kernbildung in einem anderen Ausmaße als bei der primären anzunehmen.

5. Der atomistische Vorgang bei der Kristallvergütung ist derselbe wie bei der primären Rekristallisation. Man kann ihn als die Einleitung der Rekristallisation im Sinne von Groß und Koref bei vielkristallinen Metallen betrachten, darf ihn jedoch nicht der Rekristallisation gegenüberstellen.

6. Die Identität der inneren Vorgänge bei der Kristallvergütung und Rekristallisation wird dadurch bestätigt, daß die erstere bei einkristallinen Metallen erst im Temperaturgebiet der Rekristallisation der polykristallinen Aggregate beobachtet wird.

7. Die schwierige Abgrenzung der Kristallvergütung gegen die Entfestigung infolge der Änderungen der Eigenspannungen durch Erhitzung ist mit Hilfe des Bau-schinger-Effektes und der bei den Eigenspannungen fehlender Temperaturschwelle der Entfestigung möglich.

Eigenspannungen und Verfestigung des plastisch gedehnten und gestauchten Messings.

Von Georg Masing und Wilhelm Mauksch.

Mit 8 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

1.

Im letzten Heft dieser Veröffentlichungen¹⁾ haben wir eine Arbeit über den Einfluß der plastischen Dehnung und Stauchung auf die Festigkeitseigenschaften und inneren Spannungen des Messings veröffentlicht, in der festgestellt wurde, daß geringere Dehnungs- und Stauchdeformationen in der Zerreißmaschine im wesentlichen nur den Spannungszustand des bereits kaltgereckten Messings, nicht aber seinen Verfestigungszustand beeinflussen, wenn das Material bereits vorgereckt ist. Dieses Resultat war aus einem verhältnismäßig geringen Versuchsmaterial abgeleitet worden, das nur einer Messingstange entstammte und alle Versuche waren an Stäben gleicher Gestalt durchgeführt worden. Es erschien wünschenswert, die Resultate an neuem Material zu bestätigen und insbesondere das Verhalten des ausgeglühten Materials eingehender zu untersuchen.

Während bei den früheren Versuchen eine Stange von 5 cm Durchmesser benutzt worden war, lag das Messing jetzt in Gestalt einer betriebsmäßig hergestellten Stange von 3 cm Durchmesser vor. Die Zusammensetzung des Messings war 58,08% Cu, 0,38% Sn, 2,09% Pb, 0,35% Fe, 0,12% Ni, Rest Zn. Sie wich also nicht erheblich von der Zusammensetzung des früher benutzten Messings ab. Die Versuche wurden an einer 5 t-Maschine mit Lastanzeiger durch Laufgewichtswage der Fa. Mohr & Federhaff durchgeführt. Ihre Bedienung ist wesentlich bequemer als die der früher benutzten 50 t-Maschine. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die zunächst hergestellte Form der Dehnungsstäbe nicht brauchbar war, da das neu benutzte Messing unerwarteterweise eine höhere Festigkeit als das früher benutzte hatte und die Leistungsfähigkeit der Maschine für die Versuche nicht ausreichte. Deshalb wurden die Stäbe in ihrem mittleren Teil verjüngt, so daß zuletzt Versuchsstäbe von der in Abb. 1 dargestellten Form benutzt worden.

Diese Form hat sich als notwendig erwiesen, weil einerseits die Meßlänge von 25 mm beim Martensschen Spiegelgerät nicht unterschritten werden darf, ohne die Meßfehler ungebührlich groß werden zu lassen. Es würde hier besonders der Fehler infolge des Kippens der Meßfedern um ihre Schneiden ins Gewicht fallen, da dieser

¹⁾ G. Masing u. W. Mauksch: Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern Bd. 4, 1. Heft, S. 74. 1925.

Fehler mit kleiner werdender Meßlänge immer größer wird. Andererseits konnte wegen der Knickungsgefahr beim Stauchversuch das Verhältnis des Durchmessers zur Länge des zylindrischen Teils wie 2 : 3 nicht überschritten werden. Ein Stab von 30 mm Länge und 10 mm Durchmesser knickte schon bei noch nicht 2% Stauchung aus. Das Kompromiß bestand also darin, daß man in die vorhandenen Stäbe von 14 mm Durchmesser eine Eindrehung bis auf 10 mm Durchmesser bei einer Länge des zylindrischen Teiles von 15 mm, also im Verhältnis 2 : 3, vornahm und beiderseits mit einer Hohlkehle in den alten Durchmesser von 14 mm zurückging (siehe Abb. 1). Die Meßfedern lagen dann mit den Schneiden auf dem stärkeren Teil der Stäbe auf, die Spiegelschneiden ebenfalls.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß auf die Stabköpfe große kegelförmige Köpfe aufgeschraubt wurden, die beim Zug- und Druckversuch gleichzeitig benutzt wurden (siehe Abb. 1).

Die Dehnungen wurden wie üblich mit dem Martensschen Spiegelgerät mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ mm gemessen. Auch die bleibende Dehnung nach Entlastung wurde auf dieselbe Weise festgestellt und der dem Drehungswinkel der Spiegelschneiden entsprechende Fehler des Martensschen Spiegelgerätes berücksichtigt.

Die Dehnungen und Stauchungen bei dreimaliger, wechselnder Belastung und bei mehr als 3% Dehnung und Stauchung wurden an eingeritzten Meßmarken mit Zirkelspitzen abgegriffen.

Vor jeder neuen Versuchsreihe wurde der Durchmesser des Stabes mit einer Mikrometerschraube auf $\pm 0,01$ mm genau gemessen und der Mittelwert von 5 Messungen in das Versuchsprotokoll eingetragen.

Dadurch, daß die Schneiden der Spiegel am dickeren zylindrischen Teil lagen, wurden natürlich gewisse Messungsfehler verursacht. Zunächst handelt es sich um die elastische Dehnung der dickeren zylindrischen und der Übergangsteile, die bei der Auswertung vernachlässigt wurden. Da die elastische Dehnung reversibel ist und dem Hooke'schen Gesetz folgt, kann dadurch nur eine geringe Verzerrung der Kurven hervorgerufen worden sein, die die charakteristischen Punkte derselben nicht beeinflußt. Wesentlicher ist die plastische Dehnung dieser Teile. Ihr Einfluß wird im großen und ganzen darin bestehen, daß die Gestalt der Dehnungs- und Stauchkurven verschwommener wird. Ein Versuch, den Einfluß der elastischen und plastischen Dehnung der Köpfe rechnerisch zu schätzen, erscheint aussichtslos, da man in ihnen die Spannungsverteilung nicht angeben kann. Auch die für alle Kurven gleiche scheinbare Veränderung des Elastizitätsmoduls im elastischen Gebiet läßt sich nicht angeben. Da die Kurven zum allergrößten Teil eine normale Gestalt haben, und auch dieselben Regelmäßigkeiten zeigen, wie die in der früheren Arbeit beschriebenen, so besteht keine Veranlassung, eine wesentliche Verzerrung der Kurven anzunehmen. Nur bei den Kurven, die den Bauschinger-Effekt aufweisen (siehe z. B. Abb. 2, St. 3 und 6), lassen sich in abnormer Weise zwei deutliche Krümmungsmaxima feststellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das zweite Maximum der Streckgrenze des Kopfes entspricht. Für die Höhe der Streckgrenze des zylindrischen Stabteiles von 10 mm Durchmesser ergibt sich hieraus keine Verschiebung. — Durch den Einfluß

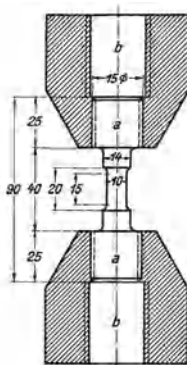


Abb. 1. Abmessungen des Versuchstabes.

der Stabköpfe sowie infolge der geringeren Dimensionen des Stabes ist die Messungsgenauigkeit geringer als in der früheren Arbeit, und die Versuchsergebnisse weisen etwas größere Schwankungen auf.

Die Feststellung der Streckgrenze, wie sie in der früheren Arbeit durch Bestimmung der Stelle der maximalen Krümmung auf den Kurven durchgeführt worden war, erwies sich bei den neueren Versuchen wegen der öfter verschwommeneren Gestalt der Kurven als weniger brauchbar, trotzdem auch die so bestimmte Streckgrenze (σ_m) etwa dieselben Regelmäßigkeiten zeigt, wie die nach dem neuen Verfahren berechnete. Dieses neue Verfahren beruht auf folgender Überlegung: unter Streckgrenze oder Elastizitätsgrenze wird prinzipiell die Spannung verstanden, bei der ein plastisches Fließen des Materials sicher nachweisbar ist. Dieser Nachweis geschieht üblicherweise durch Entlastung und Feststellung einer bleibenden Dehnung in einem konventionell festgelegten Betrage. Die so bestimmte Streckgrenze kann bei verschiedenen Kurven ganz verschiedenen Teilen entsprechen, wie z. B. ein Vergleich der Kurven 3 und 5, Abb. 2, zeigt. Bei der Kurve 3 würde die 0,1-Grenze oberhalb der maximalen Krümmung, im Gebiete, wo der Stab bereits hauptsächlich plastisch fließt, liegen, während sie bei der Kurve 5 noch vor dem Maximum der Krümmung im Gebiete der wesentlich elastischen Dehnung liegen würde. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint diese Festlegung der Streckgrenze überhaupt ganz unrationell. Viel rationeller kann sie geschehen, wenn man den Fließvorgang bei der Streckgrenze als solchen ins Auge faßt und mit Geiß¹⁾ die Abweichung vom Hoo keschen Gesetz, d. h. die Neigung der Dehnungskurve oder den scheinbaren Elastizitätsmodul an der betreffenden Stelle als Maß des plastischen Formänderungsvorganges betrachtet. In diesem Sinne wurde als Streckgrenze konventionell diejenige Spannung gewählt, bei der der Elastizitätsmodul auf die Hälfte des ursprünglichen gesunken ist ($\sigma_{\frac{1}{2}}$), bei der also in erster Annäherung die Hälfte des Materials plastisch fließt und die Hälfte elastisch gedehnt wird. Die Messung der Streckgrenze geschah durch Anlegung eines Lineals in der vorgeschriebenen Richtung und konnte mit zufriedenstellender Sicherheit durchgeführt werden.

Trotzdem diese Art der Bestimmung der Streckgrenze theoretisch vorzuziehen ist, wird sie sich in Praxis vermutlich nicht einbürgern können. Der Praktiker fragt nicht nach dem Wesen eines Fließvorganges im Material, sondern nach der Spannung, bei der die erste wahrnehmbare bleibende Verlängerung auftritt, die technisch von Bedeutung ist.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung der Streckgrenze bedeutet eine Verfeinerung und Präzisierung des in der früheren Arbeit benutzten Verfahrens.

Auch die so bestimmte Streckgrenze reicht zur Diskussion der Resultate nicht immer aus, und es muß deshalb auf die einzelnen Kurven zurückgegriffen werden.

2.

Die Versuchsergebnisse mit dem Stab Nr. 1 sind in Tabelle 1 und Abb. 2 wiedergegeben. Die Dehnungskurve 1 des Stabes im Anlieferungszustand zeigt eine auffallend starke Abweichung vom geradlinigen Verlauf im ersten, vorwiegend elastischen Teil und ein verhältnismäßig wenig ausgeprägtes Krümmungsmaximum. Diese Gestalt der Kurve im Zusammenhang mit der Tatsache, daß nach einer später durchgeführten Erhitzung des Stabes auf 250° (Kurve 8) eine um etwa 4 kg/qmm niedrigere

¹⁾ W. Geiß: Z. f. Metallkunde 15, 297 (1923).

Streckgrenze als auf Kurve 1 (26,4 kg/qmm statt 30,5 kg/qmm) gefunden wurde, ließ vermuten, daß das Material im Anlieferungszustande mit starken Eigenspannungen behaftet war. Tatsächlich gelang es, diese Anomalien durch eine Erhitzung im Anlieferungszustande während 7 Stunden auf 250° zu beseitigen. Die Streckgrenzen des so vorerhitzten Materials lagen bei etwa 25 kg/qmm und waren besser ausgeprägt; die Abweichung vom gradlinigen Verlauf der Kurven unterhalb der Streckgrenzen war geringer. Damit war nachgewiesen, daß jene Anomalien tatsächlich auf Eigenspannungen zurückzuführen sind. Das Ausgangsmaterial war also mit Eigenspannungen, und zwar auch mit solchen zweiter Art behaftet, die eine scheinbare Verfestigung herbeiführen¹⁾. Solche Spannungen entstehen also nicht nur bei plastischen Deformationen in der Zerreißmaschine, sondern auch bei dem technischen Ziehprozeß. Die Stauchgrenze eines solchen Materials entspricht nicht seiner Streckgrenze.

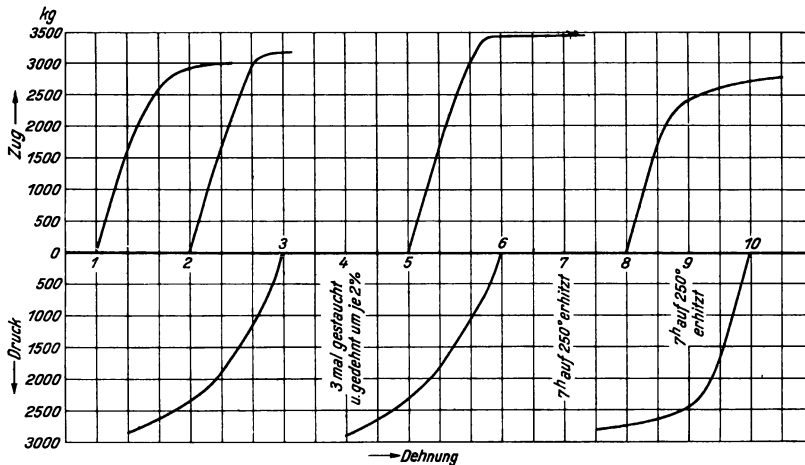


Abb. 2. Versuche mit Stab Nr. 1.

Um diesen Spannungsgehalt zu beseitigen, wurden alle weiteren Stäbe vor Beginn der Versuche während 7 Stunden auf 250° erhitzt.

Durch die bei der Aufnahme der ersten Kurve vorgenommene Dehnung um 1,45% wurde die Streckgrenze des Materials auf 38,1 kg/qmm heraufgesetzt, wie Kurve 2 zeigt. Die Kurve zeigt eine wesentlich herabgesetzte Stauchgrenze (den Bauschinger-Effekt), wie zu erwarten war. Auf dieser Kurve sieht man, ebenso wie auf Kurve 6, die bereits obenbeschriebene Anomalie mit einem zweiten Krümmungsmaximum bei höheren Spannungen, die vermutlich auf den Einfluß der bei der Dehnungsmessung mitgenommenen Einspannköpfe zurückzuführen ist.

In der früheren Arbeit war festgestellt worden, daß eine geringere plastische Beanspruchung des kaltgereckten Messings in der Zerreißmaschine keine nennenswerte weitere wahre Verfestigung herbeiführt. Diese Gesetzmäßigkeit konnte nur als erste Annäherung und nur für geringe Beträge der plastischen Beanspruchung gelten. Es war von Interesse festzustellen, ob bei einer stärkeren plastischen De-

¹⁾ Vgl. G. Masing: Z. f. Metallkunde 16, S. 257, 301 (1924).

formation sich doch deutlichere Anzeichen der Verfestigung bemerkbar machen würden. Zur Prüfung dieser Frage wurde Stab 1 dreimal abwechselnd um 2% gestaucht und gedehnt. Nach der zuletzt vorgenommenen Dehnung wurde die Dehnungskurve 5 aufgenommen. Die Streckgrenze wurde nach dem oben angegebenen Verfahren zu 41,5 g/qmm ermittelt, während das Maximum der Krümmung (σ_m) auf 43,5 kg/qmm gestiegen war. Die darauf aufgenommene Stauchkurve 6 deckt sich beinahe vollständig mit der Stauchkurve 3. Die Bestimmung der Streckgrenzen auf diesen beiden Kurven ist sehr unsicher, auch nach dem oben mitgeteilten Verfahren, deshalb ist es auch zunächst zweifelhaft, ob die Differenz der beiden Streckgrenzen von 4 kg/qmm reell ist. In den σ'_m -Grenzen der maximalen Krümmung kommt sie nicht zum Ausdruck.

Um den Stab von den bei der bisherigen plastischen Behandlung aufgenommenen Spannungen zu befreien, wurde er während 7 Stunden auf 250° erhitzt, eine Deh-

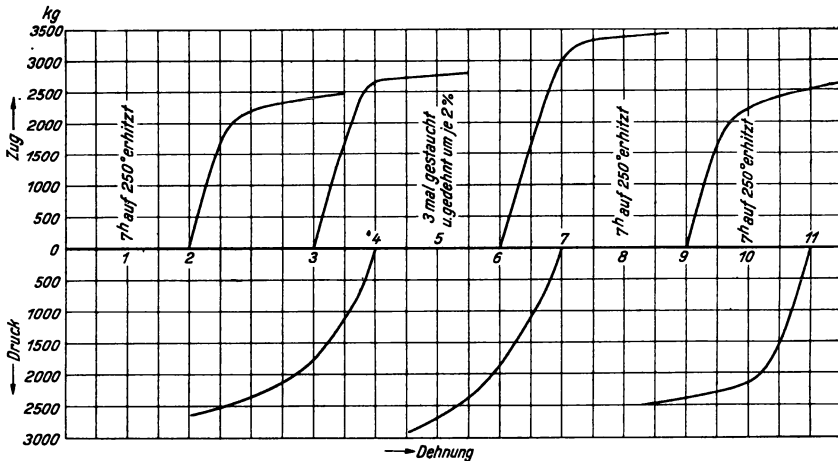


Abb. 3. Versuche mit Stab Nr. 2.

nungskurve 8 aufgenommen, wieder eine Erhitzung auf 250° durchgeführt und die Stauchkurve 10 aufgenommen. Nach Beseitigung der Spannungen hat das Material den symmetrischen Charakter wiedergewonnen, die Stauch- und Streckgrenze sind einander praktisch gleich geworden.

Der Abstand der zugehörigen Streck- und Stauchgrenzen hat im Verlaufe der Versuche eine geringe Erhöhung erfahren, die man auf eine erhöhte Verfestigung zurückführen kann. Diese Erhöhung übersteigt jedoch kaum die Versuchsfehlergrenzen, die mit etwa 10% zu veranschlagen sind. Im besonderen kann die beobachtete Erhöhung dieses Abstandes von etwa 51 kg/qmm bei den Kurven 5 und 6 nur durch eine Erhitzung auf 53 bis 55 kg/qmm bei 8 und 10 keine reelle Bedeutung im Sinne einer Verfestigung haben.

Mit dem Stab 2, Tabelle 2 und Abb. 3, ist dieselbe Reihenfolge von Versuchen durchgeführt worden, wie mit dem Stab 1, mit dem einzigen Unterschiede, daß er vor Beginn der Versuche 7 Stunden auf 250° erhitzt wurde. Auf diese Weise kann man die „normalisierte“ anfängliche Streckgrenze mit ihren späteren Veränderungen ver-

gleichen. Man hat beinahe dasselbe Bild wie beim Stab 1. Auch hier wurde durch die vielfach wiederholte geringe Dehnung und Stauchung die Streckgrenze stärker erhöht (Kurve 6), als durch eine einmalige Dehnung von demselben Umfange (Kurve 3). Die nach den Dehnungen aufgenommenen Stauchkurven mit dem Bauschinger-Effekt (4 und 7) zeigen dieselbe abnorme, etwas eingedrückte Gestalt, wie beim Stab 1, die vorher besprochen worden war. Die Dehnungskurve 9 nach der Erhitzung auf 250° deckt sich beinahe vollständig mit der ursprünglichen (2). Die Schwankungen des Abstandes zwischen den zugehörigen Stauch- und Streckgrenzen sind auch hier nicht unerheblich und zeigen keinen einheitlichen Gang, so daß sie wohl auf Ablesungsfehler der entsprechenden Grenzen an den Kurven zurückzuführen sind. Dieser Umstand und insbesondere die Übereinstimmung der Kurven 2 und 9 sprechen dafür, daß der Stab während der ganzen Behandlung keine nennenswerte Änderung seines Verfestigungszustandes erfahren hat.

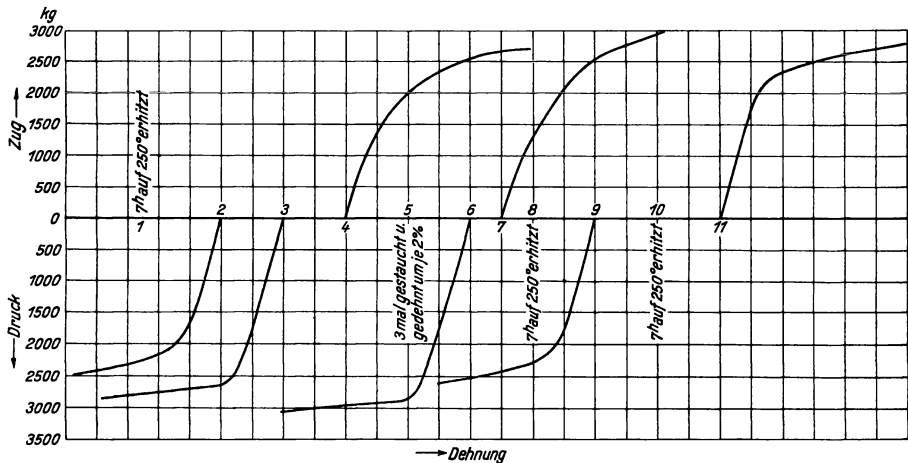


Abb. 4. Versuche mit Stab Nr. 4.

Mit dem Stab 4 ist mit einer Vertauschung der Dehnungen und Stauchungen dieselbe Reihenfolge von Versuchen ausgeführt worden, wie mit Stab 2, Tabelle 3 u. Abb. 4. Sowohl die Erhöhungen als auch die Erniedrigungen der elastischen Grenzen durch geringe plastische Beanspruchungen sind bei diesem Stab etwas geringer als bei dem vorigen. Die Ursache der erwähnten Abweichung des Stabes 4 gegenüber 1 und 2 läßt sich nicht angeben. Wohl aber spricht der Umstand, daß trotz dieser Abweichung die Abstände zwischen den Stauch- und Streckgrenzen sehr befriedigend konstant bleiben, dafür, daß ihre Erniedrigungen und Erhöhungen tatsächlich im Sinne der früheren Betrachtungen miteinander verknüpft sind. Der geringe Unterschied zwischen den Kurven 2 und 9 kann evtl. auf eine geringe Zunahme der Verfestigung zurückgeführt werden.

Die bei den beschriebenen Versuchen vorgenommene wiederholte Stauchung und Dehnung hatte den Zweck, zu prüfen, ob bei der Wiederholung einer geringen Beanspruchung, die bei einer einmaligen Ausführung keine Verfestigung herbeiführt, nicht bereits eine weitere Verfestigung wahrgenommen werden könnte. Es

hat sich gezeigt, daß die evtl. Verfestigung so gering ist, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegt. Auch ist es möglich, daß verschiedene Stäbe sich in dieser Beziehung nicht ganz gleich verhalten.

Es war von Interesse festzustellen, ob eine wesentlich höhere Dehnung die Stäbe nicht weitgehend im Sinne einer wahren Verfestigung beeinflussen würde, da an-

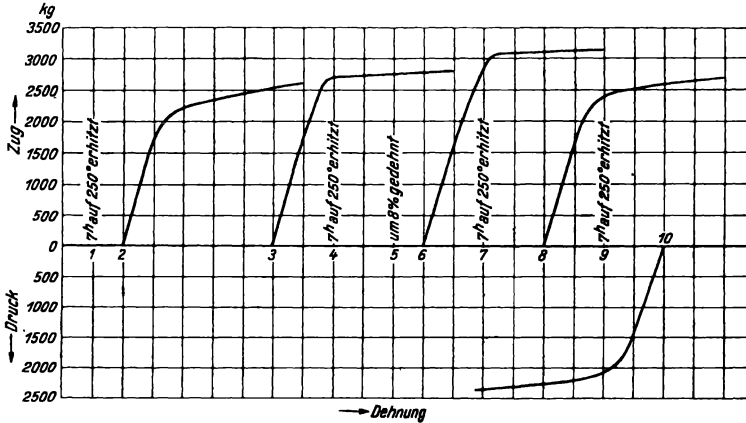


Abb. 5. Versuche mit Stab Nr. 6.

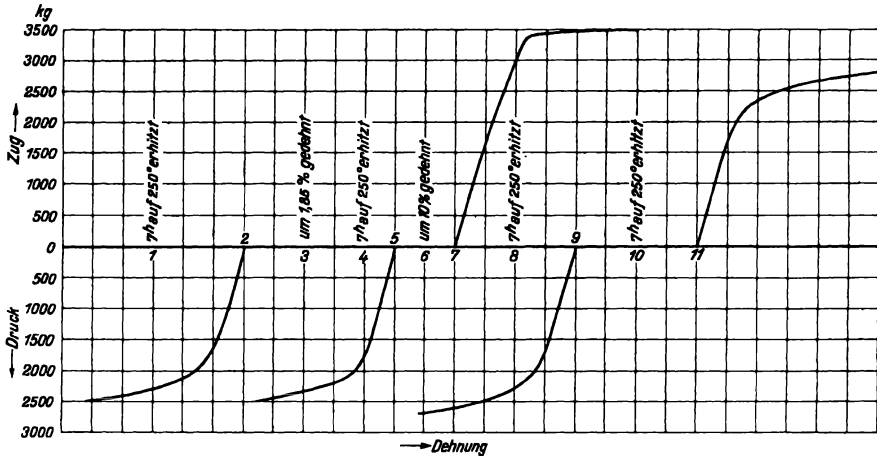


Abb. 6. Versuche mit Stab Nr. 7.

zunehmen war, daß mit steigendem Betrage der mit der Dehnung verbundenen Kaltreckung auch ihre verfestigende Wirkung zunehmen würde. Die Stäbe 6 und 7 wurden nach einer vorbereitenden Behandlung, die dazu diente, die Streck- resp. Stauchgrenze des ungedehnten Materials kennenzulernen, größeren Dehnungen um 8 bis 10% unterworfen und hiernach zunächst ihre Dehnungskurven aufgenommen. Dann wurden ihre Stauch- und Streckgrenzen wieder nach Erhitzungen auf 250° aufgenommen. Man sieht auf den Abb. 5 und 6 und den Tabellen 4 und 5, daß der Abstand

der beiden $\sigma_{\frac{1}{2}}$ -Grenzen bei beiden Stäben dem Ausgangszustand gegenüber nicht unerheblich (von 47,6 bis 54,3 resp. von 43,6 bis 53) gestiegen ist. Bei Dehnungen um 8 bis 10% sind wir also bereits an der Grenze angelangt, bis zu der die oben entwickelten Gesetzmäßigkeiten bei diesem Material gelten. Die verfestigende Wirkung einer stärkeren Beanspruchung in einem Sinne ist größer als die mehrerer aufeinanderfolgenden Beanspruchungen entgegengesetzten Vorzeichens von gleicher algebraischer Summe. Das bestätigt die bekannten Resultate z. B. von Czochralsky¹⁾ und Sachs²⁾.

Die Stauch- und Streckgrenzen sind bei den Stäben 6 und 7 trotz einer Erhitzung auf 250° einander noch nicht völlig gleich geworden. Der Bauschinger-Effekt ist also durch diese Erhitzung noch nicht restlos beseitigt worden. Das entspricht auch einigen Beobachtungen unserer früheren Versuche. Diese Erscheinung scheint desto deutlicher hervorzutreten, je höher die vorangegangene plastische Beanspruchung gewesen ist, und ist in diesem Sinne auch im Einklange mit der Erfahrung, daß die Eigenspannungen bei um so höherer Temperatur beseitigt werden, je stärker das Material bei ihrer Erzeugung gereckt wurde.

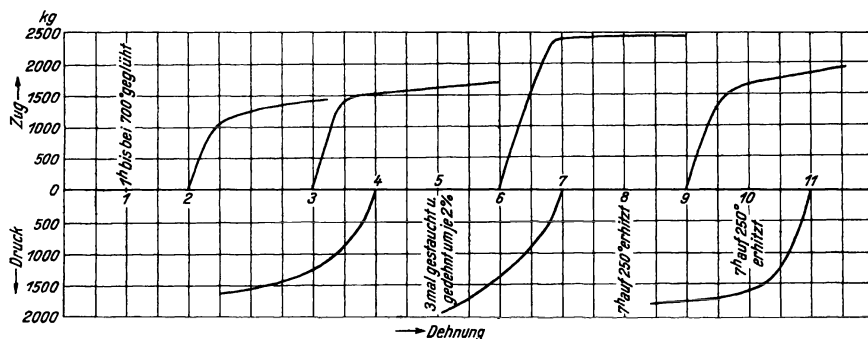


Abb. 7. Versuche mit Stab Nr. 1 A.

3.

In unserer früheren Arbeit waren wir zum Schluß gekommen, daß die von uns beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei der plastischen Dehnung und Stauchung in der Zerreißmaschine nur für vorher kaltgerecktes Material gelten konnten. Damals verfügten wir über keine Versuche zum direkten Nachweis dieser Schlußfolgerung: Jetzt wurden zwei Messingstäbe derselben Form und Zusammensetzung wie die bisher beschriebenen, vor den Versuchen je 2 Stunden bei 700° ausgeglüht und in diesem Zustande etwa denselben mechanischen Beanspruchungen wie die bisher beschriebenen Stäbe unterworfen. In Tabelle 6 und 7 und Abb. 7 und 8 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die Streck- resp. Stauchgrenze ($\sigma_{\frac{1}{2}}$) liegt im ausgeglühten Zustand zunächst bei 11,3 kg/qmm. Durch eine Dehnung (Stauchung) wird die $\sigma_{\frac{1}{2}}$ -Streckgrenze (Stauchgrenze) auf 18,6 kg/qmm erhöht. Bei der nachträglichen entgegengesetzten Beanspruchung findet man einen mäßigen Bauschinger-Effekt, jedoch hat sich die Summe der absoluten Beträge der Streck- und Stauchgrenze durch die einmalige Beanspruchung etwa von 22,6 kg/qmm auf 26,6 bis 26,7 kg/qmm erhöht, also etwa um 18%. Durch die darauffolgende abwechselnde Zug- und Druck-

¹⁾ I. Czochralski: Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis. Berlin: Julius Springer 1924.

²⁾ G. Sachs: Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle. 1924.

beanspruchung (je dreimal) um etwa 2% wird jene Summe auf 39,5 bis 36,3 kg/qmm gehoben. Das ist im Sinne der früheren Darlegungen eine wahre Verfestigung, die auch durch eine Erhitzung auf 250° nicht behoben werden kann. Durch die Erhitzung auf 250° wurde diese Summe beim Stab Nr. 1 A für die $\sigma_{\frac{1}{2}}$ -Grenze auf 34,3 kg/qmm ermäßigt, bei dem Stab Nr. 1 B auf 38,6 kg/qmm erhöht. Wenn man die obengemachten Bemerkungen über die Unsicherheit der genauen Bestimmung der Streckgrenze berücksichtigt und die Grenzen der maximalen Krümmung σ_m mit berücksichtigt oder die Mittelwerte zwischen den $\sigma_{\frac{1}{2}}$ und σ_m -Grenzen betrachtet, so erhält man eine größere Gleichmäßigkeit. Die durch die plastische Beanspruchung einmal erreichte Verfestigung wird auch nach einer Erhitzung auf 250° behalten. Dieselbe Reihe von Beanspruchungen, die bei den Stäben 1, 2 und 4 keine merkliche wahre Verfestigung (Veränderung der Differenzen der Streckgrenzen) hervorgerufen hatte, hat bei 6 und 7 diese Differenz von 22,6 auf etwa 38 kg/qmm erhöht. Die Gesetzmäßigkeit der Erhaltung der Differenz der Stauch- und Streckgrenzen gilt nur für kaltgerecktes Material.

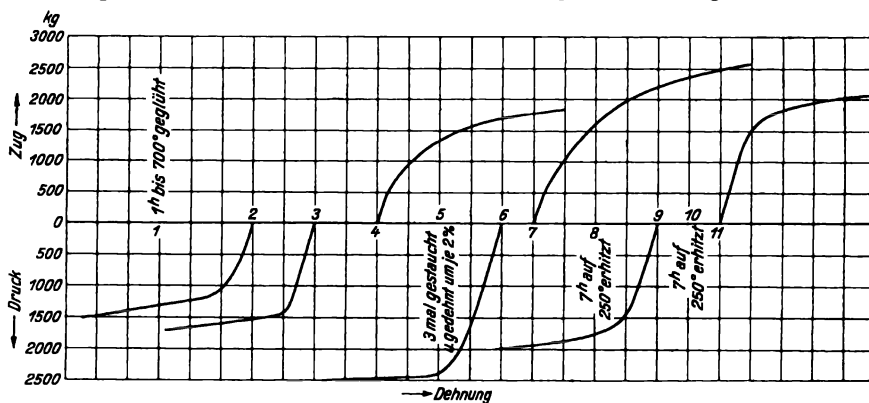


Abb. 8. Versuche mit Stab Nr. 1 B.

4.

In den Tabellen 8 und 9 ist die Gesamtheit der bisher gewonnenen Resultate zusammengestellt. In der vorletzten Rubrik ist der Mittelwert aus den beiden Differenzen $\Delta_{\frac{1}{2}}$ und Δ_m angegeben und in der letzten zum Vergleich die Δ -Werte aus der früheren Arbeit. (Bezeichnet mit Δ_f .) Trotz großer Schwankungen, die sich teils durch die Mängel der Meß- und Versuchstechnik, teils durch Schwankungen im Material von Stelle zu Stelle erklären lassen, werden die von uns früher festgestellten Regelmäßigkeiten am größeren Versuchsmaterial auf das deutlichste bestätigt. Sie lassen sich in der Hauptsache kurz dahin zusammenfassen, daß

1. der senkrechte Abstand der Stauch- und Streckgrenze bei geringen plastischen Beanspruchungen in der Zerreißmaschine konstant bleibt und
2. seine dabei hervorgerufene unsymmetrische Verschiebung nach oben oder unten (Bauschinger-Effekt) durch eine Erhitzung, welche noch keine Rekristallisation herbeiführt, im wesentlichen beseitigt wird.
3. 1 und 2 gelten nur für kaltgerecktes Material. Bei weichem (ausgeglühtem) Material wird auch durch geringe plastische Beanspruchungen eine stärkere Erhöhung jenes senkrechten Abstandes hervorgerufen, die durch eine Erhitzung unterhalb der

Rekristallisationstemperatur nicht beseitigt wird und als ein wahrer Verfestigungseffekt zu betrachten ist.

4. Auch bei kaltgerecktem Material bestehen die Gesetzmäßigkeiten 1 und 2 innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nur für geringe plastische Beanspruchungen, deren obere Grenze etwa bei 5% Dehnung oder Stauchung anzugeben ist. Bei einer Wiederholung derartiger Beanspruchungen im entgegengesetzten Sinne tritt eine recht geringe, aber aus den Mittelwerten $\frac{A_i + A_m}{2}$ Tabelle 8 noch deutlich ersichtliche Zunahme der A -Werte im Sinne einer geringen Verfestigung auf. Sehr viel stärker beobachtet man das nach stärkeren Beanspruchungen (10% Dehnung).

Die gefundenen Regelmäßigkeiten ergeben sich unmittelbar aus den theoretischen Betrachtungen von Heyn und von Masing und können als eine Bestätigung der dort gemachten Rechnungsansätze betrachtet werden. Bei solchen plastischen Formänderungen, die diese Regelmäßigkeiten aufweisen, dürfen wir also die Spannungs-, Dehnungs- oder Spannungsstauchlinie eines Volumenelementes (einer Spannungsfaser), wie Heyn es getan hat, als aus der elastischen Hookeschen Geraden und der sich daranschließenden plastischen Horizontalen bestehend betrachten. Ferner dürfen wir schließen, daß die Spannungsverfestigung tatsächlich annähernd nach dem von Heyn und von Masing angegebenen Schema erfolgt.

Durch eine Überschlagsrechnung läßt es sich zeigen, daß die langsame wahre Verfestigung, die bei den beschriebenen plastischen Beanspruchungen neben der Entwicklung der Eigenspannungen einhergeht, der Größenordnung nach durchaus den Erwartungen entspricht. Wenn man Dehnungskurven von Metallen in erster Annäherung als Maß der fortschreitenden Verfestigung betrachten kann — und der Größenordnung nach ist das zulässig —, so ergibt die bekannte Stabilitätsüberlegung von Ludwik¹⁾ und Körber²⁾, daß vor der Erreichung der Maximallast (Bruchgrenze) die Spannung schneller proportional mit der Dehnung anwachsen muß. Einer Dehnung von 5% würde also eine Verfestigung von mehr als 5% entsprechen. Zu noch viel geringeren Beträgen würde man bei der Betrachtung des Einflusses technischer Kaltreckungsprozesse, z. B. des Drahtziehens kommen. Eine Streckung um 100% und mehr entspricht hierbei bei fortgeschrittener Kaltreckung nur eine geringe Erhöhung der Streckgrenze. Das sind alles Verfestigungsbeträge, die weit unterhalb der Genauigkeitsgrenze unserer Messungen sind, und in diesem Zusammenhange erscheint unser Befund, daß die plastischen Dehnungen und Stauchungen nur einen so geringen verfestigenden Einfluß auf kaltvorgerecktes Metall haben, nicht überraschend.

Dahingegen mußte der bekannte und auch oben besprochene starke Anstieg der Streck- und Stauchgrenze bei kaltvorgereckten Metallen bei geringen plastischen Beanspruchungen, der eine Verfestigung vortäuschte, überraschend wirken. Er hat Möllendorf und Czochralski³⁾ zu ihren bekannten wichtigen Betrachtungen über den Prüf- und Reckfluß geführt. Auf Grund unserer Versuche ist diese scheinbare Verfestigung auf Eigenspannungen zurückzuführen, und der Einfluß einer Veränderung der Beanspruchungsart auf ein Metall, der Unterschied zwischen „Prüffluß“ und „Reckfluß“, dürfte zum größten Teil auf Entstehung und Veränderung von Eigenspannungen zurückführbar sein.

¹⁾ P. Ludwik: Z. V. d. I. 1913, S. 209.

²⁾ F. Körber: Mitt. K.-W.-I. f. Eisenforschung 1922, H. 2, S. 1.

³⁾ W. v. Möllendorf und I. Czochralski: Z. V. d. I. 1913, S. 931, 1014.

Die experimentelle Abgrenzung derartiger Fälle von den Vorgängen der wahren Verfestigung wird durch die Konstanz der Δ -Werte und durch die Temperaturabhängigkeit der Spannungen ermöglicht. Für solche Fälle einer Heynschen Kaltreckung ist nun aber auch möglich, das Problem umzukehren und aus der Gestalt der beobachteten Dehnungs- oder Stauchkurven unter Benutzung der als berechtigt nachgewiesenen Ansätze die Verteilung der verschiedenen Streckgrenzen im Körper zu berechnen. Aus dieser Verteilung muß es dann möglich sein, alle Stauch- und Dehnungskurven nach wechselnden plastischen Beanspruchungen zu berechnen.

Es ergibt sich ferner die Möglichkeit, auch die Analyse der praktischen Kaltreckungsvorgänge durchzuführen und die Beträge und Verteilungen der makroskopischen Spannungen erster Art, der hier betrachteten verfestigenden Spannungen zweiter Art und der wahren Verfestigung festzustellen. Eine derartige Analyse wäre von großer praktischer Bedeutung. Einige derartige Arbeiten sind in Aussicht genommen.

Tabelle 1. Stab Nr. 1.

Versuch Nr.	Behandlung des Stabes	Längen- änderung in %	P kg/qmm	σ_2 kg/qmm	$\Delta_{\frac{1}{2}}$ kg/qmm	σ_m kg/qmm	Δ_m kg/qmm	$\frac{\Delta_{\frac{1}{2}} + \Delta_m}{2}$
1	Zugkurve	+ 1,45	+ 10,2	+ 30,5		+ 34,5		
2	Zugkurve		+ 17,8	+ 38,1		+ 38,5		
3	Stauchkurve		—	— 14,0	52,1	— 7,6	46,1	49,4
4	dreimal gestaucht u. gedehnt um je 2%	+ 2						
5	Zugkurve		+ 15,8	+ 41,5	51,6	+ 43,5	51,1	51,4
6	Stauchkurve	— 2,5	—	— 10,1		— 7,6		
7	7 Std. auf 250° erh.							
8	Zugkurve		+ 17,1	+ 26,4		+ 27		
9	7 Std. auf 250° erh.				53		55	54
10	Stauchkurve		— 15,0	— 26,6		— 28		

Tabelle 2. Stab Nr. 2.

1	7 Std. auf 250° erh.							
2	Zugkurve	+ 1,74	+ 15,3	+ 25,1	(50,2)	+ 26,5	(53)	(51,6)
3	Zugkurve	+ 1,4	+ 18,2	+ 33,9		+ 34,5		
4	Stauchkurve	— 1,3		— 11,3	45,2	— 9	44,5	44,8
5	dreimal gestaucht u. gedehnt um je 2%	+ 2						
6	Zugkurve	+ 1,3	+ 21,2	+ 40,5		+ 42		
7	Stauchkurve	— 1,1		— 12,3	52,8	— 9	51	51,8
8	7 Std. auf 250° erh.							
9	Zugkurve	+ 1,7	+ 21,2	+ 25,5		+ 26,7		
10	7 Std. auf 250° erh.				47,8		53,2	50,5
11	Stauchkurve		— 8,1	— 22,3		— 26,5		

Tabelle 3. Stab Nr. 4.

1	7 Std. auf 250° erh.							
2	Stauchkurve	— 1,6	— 15,3	— 22,5	(45)	— 24,5	(49)	(47)
3	Stauchkurve	— 1,1	— 17,6	— 30,7		— 32		
4	Zugkurve	+ 1,3	+ 9,8	+ 16,2	46,9	+ 15	47	47
5	dreimal gedehnt und gestaucht um je 2%	+ 2						
6	Stauchkurve	— 1,6	— 22,2	— 34,1		— 34,5		
7	Zugkurve	+ 1,2	+ 4,9	+ 15,8	49,9	+ 12,5	47	48
8	7 Std. auf 250° erh.							
9	Stauchkurve	— 1,05	— 17,1	— 24,4		— 25,5		
10	7 Std. auf 250° erh.				49,1		51	(50)
11	Zugkurve		+ 19,6	+ 24,7		+ 25,5		

Tabelle 4. Stab Nr. 6.

Versuch Nr.	Behandlung des Stabes	Längen- änderung in %	P kg/qmm	$\sigma_{\frac{1}{2}}$ kg/qmm	$d_{\frac{1}{2}}$ kg/qmm	σ_m kg/qmm	d_m kg/qmm	$\frac{d_{\frac{1}{2}} + d_m}{2}$
1	7 Std. auf 250° erh.							
2	Zugkurve	+ 1,8		+ 23,8	47,6	+ 25,5	(51)	(49,3)
3	Zugkurve	+ 2,0	+ 15,6	+ 33,0		+ 33,0		
4	7 Std. auf 250° erh.							
5	um 8% gedehnt	+ 8,0						
6	Zugkurve	+ 1,4	+ 18,9	+ 41,0		+ 41,5		
7	7 Std. auf 250° erh.							
8	Zugkurve		+ 8,3	+ 29,5		+ 31		
9	7 Std. auf 250° erh.				54,3		58,5	56,4
10	Stauchkurve	- 1,86	- 22,6	- 24,8		- 27,5		

Tabelle 5. Stab Nr. 7.

1	7 Std. auf 250° erh.							
2	Stauchkurve	- 2,2	- 12,7	- 21,8	(43,6)	- 23,0	(46)	(44,8)
3	um 1,85% gedehnt	+ 1,85						
4	7 Std. auf 250° erh.							
5	Stauchkurve	- 1,9	- 15,3	- 23,6	(47,2)	- 24,0	(48)	(47,6)
6	um 10% gedehnt	+ 10						
7	Zugkurve	+ 2,9	+ 18,6	+ 44,2		+ 44,5		
8	7 Std. auf 250° erh.							
9	Stauchkurve		- 18,9	- 26		- 27		
10	7 Std. auf 250° erh.				53		55,2	54,1
11	Zugkurve	+ 4,7	+ 18,7	+ 27		+ 28,2		

Tabelle 6. Stab Nr. 1 A.

1	1 Std. bei 700° gegl.							
2	Zugkurve	+ 1,6		+ 11,3	(22,6)	+ 13,8	(27,6)	(25,7)
3	Zugkurve	+ 1,5	+ 14	+ 18,6		+ 19,5		
4	Stauchkurve			- 8,0	26,6	- 8,5	28	27,3
5	dreimal gestaucht u. gedehnt um je 2%	+ 2						
6	Zugkurve	+ 1,9	+ 18,6	+ 31,5	39,5	+ 33	41,5	40,5
7	Stauchkurve			- 8,0		- 8,5		
8	7 Std. auf 250° erh.							
9	Zugkurve	+ 1,3	+ 8,0	+ 17,7	34,3	+ 19	38	36,2
10	7 Std. auf 250° erh.							
11	Stauchkurve		- 11,8	- 16,6		- 19		

Tabelle 7. Stab Nr. 1 B.

1	1 Std. bei 700° gegl.							
2	Stauchkurve	- 1,4		- 11,3	(22,6)	- 13,5	(27)	(24,8)
3	Stauchkurve	- 1,5	- 13,5	- 18,6		- 19		
4	Zugkurve	+ 1,5		+ 8,1	27,6	+ 8	27	26,8
5	dreimal gedehnt u. gestaucht um je 2%	+ 2						
6	Stauchkurve	- 1,9	- 16,2	- 27,8	36,3	- 30	39	37,6
7	Zugkurve	+ 1,9		+ 8,5		+ 9		
8	7 Std. auf 250° erh.							
9	Stauchkurve	- 1,3	- 10,8	- 18,9		- 21,5		
10	7 Std. auf 250° erh.				38,6		42,5	40,5
11	Zugkurve		+ 10,6	+ 19,7		+ 21		

Tabelle 8. Nicht ausgeglühtes Material.

Behandlung des Materials	Streckgrenze		Stauchgrenze		Differenz der Streck- und Stauchgrenzen			
	$+\sigma_k$	$+\sigma_m$	$-\sigma_k$	$-\sigma_m$	Δ_k	Δ_m	$\frac{\Delta_k + \Delta_m}{2}$	$\Delta_m \Delta$
1. Ausgangszustand	+ 30,5	+ 34,5						
2. auf 250° erhitzt	+ 24,1	+ 26,0	— 22,2	— 23,8	46,6	49,8	48,2	(38,2)
3. gedehnt um etwa 2—4%	+ 35,0	+ 35,3	— 12,6	— 8,3	47,6	43,6	45,6	40,7
4. gestaucht um etwa 2—4%	+ 30,7	+ 32	— 16,2	— 15	46,9	47	47	38,8
5. dreimal gestaucht und gedehnt um 2%	+ 41	+ 42,7	— 11,2	— 8,3	52,2	51	51,6	
6. dreimal gedehnt u. gestaucht um 2%	+ 15,8	+ 12,5	— 34,1	— 34,5	49,9	47	48,5	
7. nachträglich auf 250° erhitzt	+ 25,5	— 24,4	+ 26,4	— 27,0	49,9	53,4	51,6	
8. um 8—10% gedehnt	+ 42,6							
9. nach 8 auf 250° erhitzt	+ 28,3	— 29,6	— 25,4	— 27,2	53,7	56,8	55,3	

Tabelle 9. Bei 700° ausgeglühtes Material.

1. Ausgangszustand	+ 11,3	+ 13,8	— 11,3	— 13,5	22,6	27,3	25,0	(17)
2. einmal gedehnt	+ 18,6	+ 19,5	— 8,0	— 8,5	26,6	28,0	27,3	
3. einmal gestaucht	+ 8,1	+ 8,0	— 18,6	— 19	26,7	27	26,8	
4. dreimal gestaucht u. gedehnt um je 2%	31,5	33,0	8,0	8,5	39,5	41,5	40,5	
	8,5	9	27,8	30	36,3	39	37,7	
	18,7	20	17,8	20,5	36,5	40,5	38,5	

Zusammenfassung.

1. Die in einer früheren Arbeit beschriebenen Erscheinungen einer scheinbaren Verfestigung durch Verschiebung der inneren Spannungen wurden an einem erweiterten Versuchsmaterial beobachtet und die Ergebnisse bestätigt.

2. Bei einer mäßigen plastischen Beanspruchung des kalt vorgereckten Messings tritt neben einer starken Verschiebung der inneren Spannungen eine geringe Verfestigung auf, die sich etwa oberhalb 5% Dehnung oder Stauchung bemerkbar macht.

3. Bei ausgeglühtem (weichem) Material tritt diese Verfestigung dahingegen so stark auf, daß die durch Verschiebung der Eigenspannungen allein festgestellten Regelmäßigkeiten nicht mehr bestehen.

4. Die Versuchsergebnisse an kalt vorgerecktem Messing können als eine quantitative Bestätigung des Ansatzes von Heyn über das Verhalten des einzelnen Volumenelementes und von Heyn und von Masing über die Verfestigung durch Spannungsverschiebungen gelten. Es soll deshalb versucht werden, auf dieser Grundlage eine eingehende Interpretation der Dehnungs- und Stauchkurven durchzuführen.

Studien über die Entzinkung von Messing bei der Korrosion.

Von Georg Masing und Lisel Koch.

Mit 1 Textabbildung.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

1.

Trotzdem die Erscheinung der in die Tiefe des Materials fressenden, meistens lokalen Entzinkung des Messings, in erster Linie der Kondensatorrohre, schon sehr lange bekannt ist und über sie sehr viele sowohl praktische Erfahrungen als auch wissenschaftliche Untersuchungen vorliegen, ist die Frage nach ihrer Natur und ihrem Mechanismus auch heute noch lange nicht geklärt. Diese Frage hat eine große, sowohl wissenschaftliche als auch praktische Bedeutung, da von ihrer Lösung die Gesichtspunkte abhängen, nach denen man, sei es allgemein, sei es in einem gegebenen Spezialfall, durch Änderung der verwendeten Legierung oder durch andere Maßnahmen, die Entzinkung bekämpfen wird. Eine besondere Bedeutung haben derartige Richtlinien für andere Kupferlegierungen außer Messing, bei denen bekanntlich auch öfter eine lokale Verkupferung beobachtet wird und bei denen nicht ein ebenso reiches rein empirisches Tatsachenmaterial wie beim Messing der Kondensatorrohre vorliegt.

Die äußere Erscheinung der Entzinkung des Messings ist bekanntlich folgende. An Stelle von Messing wird an den betreffenden Stellen, oft bis in erhebliche Tiefen innerhalb des Messings vordringend, poröses Kupfer vorgefunden, und zwar wird dieses im Normalfall nicht sichtbar auf dem Messing von außen angelagert, sondern man gewinnt den Eindruck, daß das Messing selbst an Ort und Stelle durch das Kupfer ersetzt oder in Kupfer umgewandelt wird.

Im Zusammenhang mit diesem Befund entstehen zunächst zwei prinzipielle Fragen, erstens, ob das Messing als Ganzes gelöst und das Kupfer wieder ausgeschieden wird, oder das Zink aus dem Messing einfach herausgelaugt wird, und zweitens, ob der Vorgang in der Hauptsache als ein elektrolytischer oder als ein rein chemischer aufzufassen ist.

Über die erste Frage besteht heute wohl keine Meinungsverschiedenheit mehr. Die Tatsache, daß zwischen dem Kupfer und dem Messing an den Entzinkungsstellen sich niemals Übergänge finden, sondern daß die Grenze zwischen beiden immer ganz scharf ist, sowie das Auftreten der Entzinkung auch bei geringen Zinkgehalten in Tombak- und Rotgußlegierungen unterhalb der Resistenzgrenze des Messings, wäh-

rend nach der Theorie der Resistenzgrenzen nach Tamman ein Auslaugen von Zink erst oberhalb des Gehaltes der Resistenzgrenze möglich ist, beweisen, daß bei der Entzinkung das Messing sich als Ganzes löst und dann das Kupfer wieder abgeschieden wird.

In der Frage, wie diese Wiederausscheidung des Kupfers erfolgt, besteht bis heute in der Literatur noch eine erhebliche Unklarheit, und zwar werden wir uns mit drei Auffassungen auseinanderzusetzen haben. Nach der ersten, hauptsächlich in Deutschland verbreiteten Ansicht¹⁾ ist der Vorgang der Entzinkung ein elektrolytischer, d. h. es besteht ein Lokalelement, innerhalb dessen das Messing anodisch gelöst und das Kupfer kathodisch abgeschieden wird. Nach der zweiten, hauptsächlich von Bengough²⁾ in England vertretenen Auffassung ist der Vorgang ein rein chemischer und das Kupfer wird einfach durch das Messing reduziert. Nach einer dritten, noch weitergehenden Annahme von Maaß und Liebreich findet die Ausscheidung des Kupfers freiwillig aus den Lösungen der Salze des einwertigen Kupfers, in erster Linie aus dem Kupferchlorür durch Selbstoxydation auch ohne eine reduzierende Wirkung des Messings, statt.

Ehe über unsere Versuche berichtet wird, müssen einige Worte zur Präzisierung der aufgeworfenen Fragen gesagt werden. Diese im Sinne der Korrosion prinzipiellen Fragen sind im Sinne der reinen Chemie nur praktischer Natur. Ein jeder Reduktionsvorgang ist mit einem Austausch von Ladungen verbunden und kann in diesem Sinne stets als ein elektrochemischer betrachtet werden. Zwischen chemischer und elektrochemischer Reduktion besteht gar kein prinzipieller Unterschied. Der Unterschied besteht nur in der örtlichen Verteilung der Oxydation und Reduktion. Wenn wir die Stelle, wo die Oxydation des Messings stattfindet, örtlich von derjenigen, wo das Kupfer abgeschieden wird, unterscheiden können, nennen wir die erstere die Anode und die letztere die Kathode des Lokalelementes und fassen den ganzen Vorgang als einen elektrolytischen auf. Erfolgt dahingegen die Umsetzung aus irgendwelchen Gründen so, daß jene örtliche Unterscheidung nicht möglich ist, daß die Ausscheidung des Kupfers also praktisch an derselben Stelle erfolgt, wie die Auflösung des Zinks, so sprechen wir von einem rein chemischen Vorgang. Als freiwillig verlaufender Vorgang ist er jedoch mit einer Abnahme der freien Energie verbunden, die einer angebbaren elektromotorischen Kraft äquivalent ist.

Ähnlich steht es auch bei der Unterscheidung zwischen der zweiten und dritten Auffassung. Es ist einwandfrei nachgewiesen, daß eine freiwillige Zersetzung des Kupferchlorürs in Kupfer und Kupferchlorid tatsächlich erfolgt, allerdings in Abwesenheit größerer Mengen von komplexbildenden Salzen (Chlorkalium, Kochsalz). Andererseits ergibt sich die Möglichkeit einer Reduktion des Kupfers durch das Messing schon aus dem zwar geringen, aber sicher nachweisbaren Unterschied ihrer elektrochemischen Potentiale. Im weiteren und in einer anderen Arbeit wird sie experimentell nachgewiesen. Es handelt sich gar nicht darum, welcher von beiden Vorgängen möglich ist oder überhaupt eintritt, sondern welcher vorwiegt, so daß er für den Verlauf der Korrosion praktisch bestimmend wird.

In diesem einschränkenden Sinne soll im folgenden nach Beschreibung der Experimente die Frage der Entzinkung zusammenfassend behandelt werden.

¹⁾ O. Lasche: Konstruktion und Material im Bau von Dampfturbinen und Turbodynamos. S. 116.
— v. Wurstemberger: Z. Metallkunde 1922, S. 23.

²⁾ Bengough: I. Inst. Metals Bd. 10, S. 13. 1913.

2.

Um im Laboratoriumsversuch die Entzinkung zu studieren, lehnten wir uns zunächst an die von O. Lasche beschriebenen Versuche an. Es wurden Bechergläser mit etwa 100 ccm Lösung angesetzt und in die Lösung Messingstreifen hineingetan. Die Bechergläser standen teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils bei 40 bis 50° in einem Heizschrank. Es wurden Lösungen von 0,02 bis 0,3% Schwefelsäure und andere mit ebensoviel Salpetersäure in Gegenwart von 1 bis 3% Kochsalz benutzt und die Flüssigkeit zunächst nicht erneuert, sondern der verdunstete Teil durch destilliertes Wasser ergänzt. Es zeigte sich, daß die Entzinkung bei 40 bis 50° sehr viel schneller, bereits nach 1 bis 2 Tagen auftritt, als bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher sie sich erst nach 5 bis 10 Tagen bemerkbar macht. Da die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur bequemer verfolgt werden konnten, wurden sie im allgemeinen bevorzugt, die betrachteten Erscheinungen waren im Prinzip dieselben wie bei höherer Temperatur. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Die Entzinkung nimmt mit anfänglicher Säurekonzentration sehr deutlich zu. Bei 3% Kochsalz ist die Entzinkung deutlich stärker als bei 1%.

Tabelle 1. Becherglasversuche ohne Erneuerung des Elektrolyten.

Menge des Elektrolyten 100 ccm.

Material 63% Messing, kalt gewalzt.

Versuchsdauer 5 Wochen bei Zimmertemperatur.

Nr. d. Vers.	Zusammensetzung des Elektrolyten	Aussehen der Elektrolyten beim Ende des Versuchs	Beschaffenheit des Messings beim Ende des Versuchs
19	3% NaCl, 0,02 % H ₂ SO ₄	trübe, grünlich-weiß	ziemlich zahe, gelblich-grün, keine Entzinkung
18	„ „ „ 0,1% H ₂ SO ₄	klar	blank geätzt m. kl. roten Flecken (Entzinkung) dort brüchig.
17	„ „ „ 0,3% H ₂ SO ₄	klar	wie das Vorhergehende.
40	1% NaCl,	trübe, weißlich	grünlich patiniert, zähe, keine Entzinkung.
23	1% NaCl, 0,02% H ₂ SO ₄	fast klar	blank geätzt, zahe.
24	„ „ „ 0,1% H ₂ SO ₄	klar	wie das Vorhergehende.
25	„ „ „ 0,3% H ₂ SO ₄	klar	blank geätzt, teilweise rot (entzinkt), dort sehr brüchig.
37	3% NaCl, 0,03% HNO ₃	trübe, grünlich-weiß	gelb, grünlich, patiniert, zahe, keine Entzinkung.
36	„ „ „ 0,1% H ₂ NO ₃	trübe, grünlich-weiß	gelbbraun, etwas brüchig, schwache Entzinkung.
35	„ „ „ 0,3% H ₂ NO ₃	fast klar, weißlich	rot, durch und durch entzinkt (reines Kupfer), brüchig.
31	1% NaCl, 0,03% H ₂ NO ₃	trübe, grünlich-weiß	bräunlich, ziemlich zahe, schwache Entzinkung.
30	„ „ „ 0,1% H ₂ NO ₃	trübe, grünlich-weiß	wie das Vorhergehende.
29	„ „ „ 0,03% N ₂ NO ₃	trübe, grünlich-weiß	grüne Salze auf dem Messing, darunter entzinkt, brüchig.

Das Versuchsbild war im allgemeinen folgendes. Die Entzinkung trat nie sofort auf, sondern ihre ersten Anzeichen zeigten sich meistens kurz vor der Trübung des Elektrolyten, sofern eine solche beobachtet wurde. Die Entzinkung trat also bei erheblich herabgesetzter Azidität und nach Erreichung einer größeren Konzentration an Kupfersalzen in der Lösung auf. Der Beginn der Entzinkung wurde allgemein an der eintretenden Rotfärbung des Messings erkannt. Zahlreiche Schliffprüfungen haben gezeigt, daß der Rotfärbung eine in die Tiefe gehende Entzinkung auf dem Fuße folgt.

Da bei diesen Versuchen die Säure nicht erneuert wurde und während des Versuches also alle Aziditätsgrade abnehmend durchlaufen wurden, während der Gehalt des Elektrolyten an gelösten Kupfer- und Zinksalzen zugleich stieg, so wurde eine

andere Versuchsreihe mit einer bedeutend größeren Flüssigkeitsmenge (1 l) angesetzt. Es war zu erwarten, daß man auf diese Weise den Einfluß des Gehaltes an Kupfer- und Zinksalzen von dem der Azidität an sich würde unterscheiden können. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei dieser Versuchsreihe tritt die Entzinkung im allgemeinen nicht so deutlich auf. Das Gesamtergebnis der Versuche Tabelle 1 und 2 ist folgendes. Bei höheren Säurekonzentrationen, z. B. etwa 0,2 bis 0,4% Schwefelsäure löst sich in Gegenwart des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs das Messing als Ganzes auf, zu einer Entzinkung kommt es unter diesen Umständen nicht (siehe Versuch 45, Tabelle 2). Ebensowenig wird eine Entzinkung beobachtet,

Tabelle 2. Becherglasversuche ohne Erneuerung des Elektrolyten.

Menge des Elektrolyten 1000 ccm.

Material 63% Messing, kalt gewalzt.

Versuchsdauer: 5 Wochen bei Zimmertemperatur.

Nr. d. Vers.	Zusammensetzung des Elektrolyten	Aussehen des Elektrolyten beim Ende des Versuchs	Beschaffenheit des Messings bei Ende des Versuchs
41	1% NaCl, 0,025% H ₂ SO ₄	trübe, weißlich	gelb, blank geätzt, zähe, keine Entzinkung.
42	„ „ 0,05% H ₂ SO ₄	trübe, grünlich-weiß	gelbbraun, ziemlich zähe, schwache Entzinkung.
43	„ „ 0,1% H ₂ SO ₄	trübe, grünlich-weiß	rötlich, das Meiste aufgelöst, ziemlich zähe, schwache Entzinkung.
44	„ „ 0,2% H ₂ SO ₄	stärker getrübt, weißlich-grün	rotbraun, das Meiste aufgelöst, brüchig, stark entzinkt.
45	„ „ 0,4% H ₂ SO ₄	dgl.	aufgelöst bis auf schwärzliche Überreste.

wenn die Säurekonzentration von Anfang an zu gering gewesen ist. (Siehe die Versuche Tabelle 1 und 2 mit 0,02 bis 0,3% Säurezusatz zum Elektrolyten.) Die geringe Azidität kann nicht die Ursache der fehlenden Entzinkung sein, denn bei den anderen Versuchen der Tabelle 1 trat die Entzinkung erst ein, nachdem der Säureüberschuß beinahe beseitigt war. Der einzige Unterschied gegenüber den letzteren Versuchen besteht in dem verschiedenen Gehalt an Kupfersalzen. Für die Entzinkung unter den betreffenden Laboratoriumsbedingungen ist also ein gewisser Gehalt an gelösten Kupfersalzen erforderlich. Damit ist aber zugleich gezeigt, daß die Entzinkung durch eine Kupferabscheidung aus dem Elektrolyten auf dem Messing eingeleitet wird und daß das einmal abgeschiedene Kupfer die weitere Entzinkung fördert.

Der Einfluß der zum Elektrolyten zugesetzten Kupfersalze wurde etwas eingehender verfolgt. Die Resultate finden sich in Tabelle 3. Man sieht, daß im Falle

Tabelle 3. Becherglasversuche mit Kupfersalzen.

Menge des Elektrolyten 200 ccm.

Elektrolyt: 1 Proz. NaCl-Lösung.

Nr. d. Vers.	Zusammensetzung der Elektrolyten	Versuchsdauer	Beschaffenheit des Messings beim Ende des Versuches
121	1% NaCl, CuCO ₃	120 Tage	Oberfläche des Messings dunkel oxydiert; keine Entzinkung.
122	1% NaCl, CuO	120 Tage	einige braune Flecke auf der Messingoberfläche, keine Entzinkung.
123	1% NaCl, CuSO ₄	120 Tage	Oberfläche rot, Entzinkung ziemlich tief vorgedrungen.
124	1% NaCl, CuCl	7 Tage	Oberfläche rot, Ablagerung von Kupferkriställchen, darunter Entzinkung.

des unlöslichen Kupferoxydes und des Kupferkarbonates keine Entzinkung eingetreten ist, daß sie jedoch entsteht, wenn der Elektrolyt Kupfersalze in Lösung

enthält. Das in Wasser beinahe unlösliche Kupferchlorür ist in Kochsalzlösungen nicht unerheblich löslich. Es ist noch zu bemerken, daß ein Elektrolyt, der Kupfersalze gelöst enthält, also auch bei den Versuchen 123 und 124 wegen ihrer Hydrolyse stets schwach sauer reagiert. Man sieht, daß eine Berührung von festen Kupfersalzen mit Messing an und für sich noch keine Entzinkung herbeiführt, daß hierfür vielmehr ein Inlösunggehen der Salze erforderlich ist.

Es wurde versucht, den aus den beschriebenen Versuchsreihen, die durch verschiedene andere bestätigt wurden, gewonnenen Eindruck, daß das einmal abgeschiedene, mit dem Messing in Berührung stehende metallische Kupfer die weitere Entzinkung fördert, unmittelbar zu bestätigen. Messingbleche wurden mit Kupferblechen zusammengeschraubt und in 1% Kochsalzlösungen mit verschiedenen Säurezusätzen beobachtet. Es konnte kein Einfluß des Kupfers festgestellt werden; in unmittelbarer des letzteren sah das Messing genau ebenso aus wie in größerer Entfernung, und es konnten keine Anzeichen einer wirksamen Elementbildung festgestellt werden. Damit war im wesentlichen eine ältere Beobachtung von Bengough¹⁾ bestätigt worden, daß zwischen Messing und Kupfer anscheinend keine elektrolytische Wechselwirkung stattfindet und die Korrosion des Messings durch Kupfer nicht gefördert wird. Es erschien uns jedoch erwünscht, diese Frage auf anderem Wege weiter zu verfolgen. Es wurden auf Messingblechen dünne elektrolytische Kupferniederschläge erzeugt. Hierzu wurde aus einer Lösung mit einer Stromdichte von 0,4 bis 2 Amp./dc^m² während 2 bis 10 Minuten Kupfer niedergeschlagen und die Messingbleche, die so bis zur Hälfte mit Kupfer überzogen waren, in 1% Kochsalzlösungen mit und ohne Säuregehalt gesetzt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4

Tabelle 4. Entzinkung unter elektrolytischen Kupferniederschlägen.

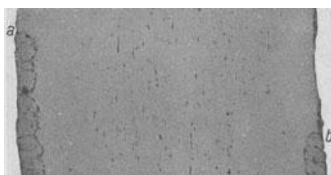
Nr. des Versuches	Bedingungen der Elektrolyse		Korrosions-elektrolyt	Korrosions-dauer	Beschaffenheit des Messings
	Stromd. Amp./dc ^m ²	Dauer in Minuten			
129	2	2,10	1% NaCl	4 Wochen	Cu-Niederschlag dunkelbraun Messing gelb, keine fortschreitende Entzinkung unt. d. Kupfer.
130	0,4	2,10	1% NaCl	4 Wochen	desgl.
131	2	10	1% NaCl, 0,1% HNO ₃	2 Wochen	Unter d. Cu-Niederschlag stellenweise fortschreitende Entzinkung, ohne Cu-Niederschlag keine Entzinkung.
131	2	2	1% NaCl 0,1% HNO ₃	4 Wochen	gleichmäßige Entzinkung von etwa 0,1 mm Tiefe unt. d. Cu ohne Cu-Niederschlag keine Entzink.
125	2	2	1% NaCl 0,1% HNO ₃	8 Wochen	unter d. Cu fortlaufende Entzinkung, freies Messing zeigt selten kl. lokale Entzinkungsstellen.
125	0,4	2	1% NaCl 0,1% HNO ₃	8 Wochen	Unter d. Cu fortlaufende schmale Entzinkungszone, freies Messing zeigt keine Entzinkung.
125	0,4	10	1% NaCl 0,1% HNO ₃	8 Wochen	unter d. Cu stellenweise Entzinkung, freies Messing zeigt an wenigen kl. Stellen schwache lokale Entzinkung.

zusammengestellt. Die Bedingungen, unter denen das Kupfer abgeschieden wurde, mußten weitgehend variiert werden, da es einerseits nicht zu dünn sein durfte, um von der sauren Korrosionsflüssigkeit nicht weggelöst zu werden, und anders nicht dicht sein durfte, um dem Elektrolyten den Zutritt zum Messing zu gestatten. In neutraler Kochsalzlösung konnte kein weiteres Eindringen des Kupfers in das Innere des Messings beobachtet werden. In schwachsauren Lösungen schritt die Entzinkung

¹⁾ Bengough: I. Inst. Metals, a. a. O.

unter dem Kupfer schnell in das Innere des Messings weiter, während an der unverkuppert gebliebenen Oberfläche des Messings nur eine schwächere allgemeine Korrosion festgestellt wurde. In Abb. 1 ist der Querschnitt durch ein Messingblech, Versuch Nr. 131, bei 100facher Vergrößerung dargestellt, dessen unterer Teil etwa bis zu den Stellen *a* und *b* verkuppert gewesen war, darüber aber nicht. Man sieht, daß die Entzinkung unterhalb des Kupfers bis zu einer Tiefe von etwa 0,1 mm recht gleichmäßig vorgedrungen ist, während die Oberfläche des unverkupperten Messings beinahe unverändert geblieben ist. Eine Überschlagsrechnung nach dem Faradayschen Gesetz ergibt, daß bei einer Stromdichte von 2 Amp./dm² in zwei Minuten aus einwertigen Kupfersalzen eine Schicht von nur 0,0015 mm elektrolytisch niedergeschlagen werden kann, so daß die beobachtete 0,1 mm tiefe Schicht sicher auf spätere Korrosion zurückzuführen ist.

Man könnte annehmen, daß in Abb. 1 keine spezifische Förderung der Entzinkung durch Berührung mit dem Kupfer vorliegt, sondern daß die Entzinkung unter dem Kupfer nur darum eingetreten ist, weil dort die Aziditätsbedingungen günstiger waren — während der ganze Elektrolyt noch stärker sauer war, mußte unterhalb des Kupferüberzuges schnell eine Verarmung an Säure eintreten. Eine



ungeätzt × 100
Abb. 1. Entzinkung in Berührung
mit Kupfer.

derartige Verminderung der Azidität kann jedoch zwar im Sinne des obigen eine Entzinkung begünstigen, nicht aber einen Korrosionsvorgang derartig beschleunigen, wie man in Abb. 1 beim Vergleich des verkupperten mit dem freien Messing sieht. Wäre die Entzinkung nur durch die geringe Azidität herbeigeführt, so hätte man erwarten müssen, daß das freie Messing durch den stärkeren Säuregehalt des Elektrolyten etwa bis zur selben Tiefe von 0,1 mm als Ganzes gelöst worden wäre.

Seine Dickenabnahme ist jedoch so gering, daß sie sich auf dem Schliff nicht nachweisen läßt und liegt der Größenordnung nach schätzungsweise unterhalb 0,01 mm. Die schnelle Entzinkung unterhalb des Kupfers ist also nur durch eine beschleunigende Wirkung durch dieses zu erklären. Diese Wechselwirkung kann nur auf die Bildung eines Lokalelementes zurückgeführt werden.

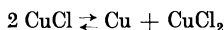
Bei einer anderen Versuchsreihe wurden die Messingbleche mit dünnen elektrolytischen Nickelüberzügen versehen und ihre Korrosion beobachtet. Es zeigte sich, daß unter dem Nickel, zwar unregelmäßiger und langsamer, aber mit voller Deutlichkeit Entzinkung eintrat, während sie am freien Messing unter denselben Korrosionsbedingungen gar nicht oder nur weniger beobachtet wurde. Aus diesen Versuchen folgt, daß auch ein anderer Überzug als Kupfer den Beginn der Entzinkung fördern kann. Hierzu ist nach Bengough¹⁾ vor allen Dingen notwendig, daß die Sauerstoffzufuhr nur langsam erfolgt, damit die Reduktion des in Lösung gegangenen oder allgemeiner korrodierten Kupfers durch das angrenzende Messing ermöglicht wird, und solche Bedingungen werden unter dem Nickelüberzuge gegeben sein. Auch ist eine elektrolytische Wechselwirkung zwischen dem unedlen Nickel und dem edleren Messing in dem Sinne möglich, daß bei einer zufälligen Änderung der Angriffsbedingungen aus dem Elektrolyten auf Messing kathodisch Kupfer niedergeschlagen wird. Über

¹⁾ Bengough: I. Inst. Metals.

den weiteren Verlauf der Entzinkung lehrt dieser Versuch jedoch nichts Neues, denn sobald zwischen dem Messing und dem Nickel ein Kupfersaum entstanden ist, kommt es bei der weiteren Korrosion nicht mehr auf die Wechselwirkung des Messings und des Nickels, sondern auf diejenige zwischen Messing und Kupfer an. Der Befund der spezifischen Beschleunigung der Entzinkung durch das Kupfer wird hierdurch nicht widerlegt.

Es ist uns jedoch gelungen, auch auf anderem Wege einen völlig einwandfreien direkten Nachweis einer elektrolytischen Wechselwirkung zwischen dem Messing und dem Kupfer zu erbringen. Bringt man einen Messingstreifen in eine Lösung von Kochsalz, die am Boden reichlich Kupferchlorür enthält, so wird, wie oben angegeben, bald eine Verkupferung und Entzinkung des Messingstreifens festgestellt. Gleichzeitig wachsen, vom Messing ausgehend, nadelförmige Kupferkristalle, die Längen von mehreren Zentimetern erreichen können und den ganzen Boden des Gefäßes bedecken. Sie stehen miteinander alle in metallischem Kontakt. Sobald der Kontakt gelöst wird, hört ihr Wachstum auf und sie fangen an anzulaufen. Wenn man in eine derartige Lösung ein mit einem Messingblech verschraubtes Stück Kupfer bringt, bedeckt sich auch dieses (gleichzeitig mit dem Messing) mit Kupferkristallen. Wenn das Kupferstück kein Messing berührt, wird es in derselben Lösung nicht verкупfert, sondern läuft an.

Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt hier also kathodisch in einer Entfernung von einigen Zentimetern von der Messinganode. Daß auf dieser gleichzeitig eine lokale Entzinkung einsetzt, ändert an der Sachlage nichts. Das Kupfer aus der Lösung scheidet sich auf dem metallischen Kupfer nur ab, wenn das letztere das Potential des Messings hat. Daß es sich bei diesem Vorgang nicht um eine freiwillige Zersetzung des Kupferchlorürs unter Abscheidung von Kupfer handeln kann, ergibt sich schon daraus, daß die beschriebenen Versuche bei Gegenwart von Luft durchgeführt wurden, wobei die Sauerstoffkonzentration der Lösung diejenige des Gleichgewichtes



bei weitem übersteigen wird, so daß eine Kupferabscheidung gar nicht möglich ist. In diesem Zusammenhang wird auf die gleichzeitig erscheinende Arbeit von Masing und Miething verwiesen, in der dasselbe auf anderem Wege nachgewiesen wird.

3.

Auf Grund der beobachteten Versuche kommen wir zu folgender Anschauung über die Natur der Entzinkung des Messings bei der Korrosion. Sie wird eingeleitet durch eine lokale Abscheidung von Kupfer auf Messing. Damit eine derartige Abscheidung stattfinden kann, müssen im Elektrolyten geeignete Bedingungen herrschen, die z. B. im 7. Bericht von Bengough¹⁾ klargelegt worden sind, und die Oxydation des Messings muß so milde verlaufen, daß das in Lösung gegangene oder etwa als Kupferchlorür auf dem Messing abgeschiedene Kupfer reduziert werden kann. Es ist klar, daß derartige Bedingungen in erster Linie unter locker auf der Oberfläche des Messings sitzenden Niederschlägen herrschen können und daß jede Maßnahme,

¹⁾ Bengough u. May: I. Inst. Metals Bd. 32, S. 135. 1924.

welche derartige Niederschläge verhindert, nur zweckmäßig sein kann. Sobald eine lokale Abscheidung von metallischem Kupfer stattgefunden hat, tritt das Lokalelement Messing-Kupfer in Wirkung, das Messing wird weiter angegriffen und Kupfer weiter abgeschieden. Dieser Vorgang wird sich in erster Linie dort abspielen können, wo der Eigenwiderstand des Elementes gering ist, wo also das Messing und das Kupfer in unmittelbarer Nähe nebeneinander liegen, und dieser Umstand fördert neben den oben angegebenen günstigeren Oxydationsbedingungen das Fortschreiten der Entzinkung in die Tiefe unter dem Kupfer.

Für den Fortgang der Entzinkung ist die elektrolytische Spannungsdifferenz zwischen Kupfer und Messing durchaus ausschlaggebend. Eine freiwillige Ausscheidung des Kupfers aus dem Kupferchlorür spielt keine nennenswerte Rolle, vielmehr findet diese Ausscheidung unter der reduzierenden Einwirkung des Messings statt. Es besteht keine Schwierigkeit, diesen Vorgang als einen rein elektrolytischen anzunehmen, und in diesem Sinne wird die von v. Wursterberger und von O. Lasche seinerzeit geäußerte Ansicht bestätigt.

Es seien zum Schluß einige vergleichende Beobachtungen über die Entzinkung verschiedener Messingmaterialien mitgeteilt. Sehr stark ist der Einfluß des Zinkgehaltes, und zwar nimmt die Geschwindigkeit der Entzinkung mit steigendem Zinkgehalt stark zu. So wird ein Messing mit 65% Kupfer oft um ein Vielfaches schneller zur Entzinkung gebracht als eines mit nur 70% Kupfer, und ein Messing mit 58 bis 60% Kupfer noch schneller. Sehr deutlich ist ferner der Einfluß der Kaltreckung. An weichem oder halbweichem Messing beginnt die Entzinkung stets an den Schnittstellen, an Bohrlöchern, an eingeschlagenen Nummern usw. Bei hartgewalztem Messing verlieren diese Stellen ihre bevorzugte Bedeutung. Daraus ist gleichzeitig zu schließen, daß es nicht die Unebenheiten der Oberfläche als solche waren, die die Entzinkung förderten, sondern der Kaltreckungszustand des Materials. In der folgenden Tabelle 5 sind einige Beobachtungen über die Entzinkung des weichen, in verschiedenem Maße kaltgereckten Messings zusammengestellt.

Tabelle 5. Einfluß des Kaltreckungszustandes auf die Entzinkung des Messings.

Material: 63% Messing.

Nr. des Versuches	Walzgrad des Messings	Elektrolyt	Ergebnis. Beginn der Korrosion (Rotfärbung)
133	von 0,5—0,2 mm gew.	7,5% HCl	nach 3 Tagen
133	von 0,4—0,2 mm gew.		nach 4 Tagen
133	von 0,3—0,2 mm gew.		nach 6 Tagen
133	ausgeglüht		nach 8 Tagen
134	von 0,5—0,2 mm gew.	1% NaCl 0,5% HNO ₃	nach 13 Tagen
134	von 0,4—0,2 mm gew.		nach 17 Tagen
134	von 0,3—0,2 mm gew.		nach 20 Tagen
134	ausgeglüht		nach 22 Tagen noch gelb

Nr. 3—5 lösen sich nach 22 Tagen vollständig auf.

Ähnlich der Wirkung auf Entzinkung ist der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die allgemeine Korrosion des Messings. Die Messingproben wurden vollständig in einen sauren Elektrolyten gehängt und ihre Gewichtsabnahme verfolgt. Aus der folgenden Tabelle 6 ersieht man, daß der Gewichtsverlust des gewalzten Messingbleches nach sieben Wochen fast der doppelte und nach fünf Monaten mehr als der dreifache der weichgeglühten Probe beträgt.

Tabelle 6. Einfluß des Kaltreckungszustandes auf die Korrosion des Messings.

Material 70/30 Messing.

Versuchsdauer: 5 Monate bei Zimmertemperatur.

Nr. des Versuchs	Bearbeitungszustand des Messing	Elektrolyt	Gewichtsabnahme des Messings in mg pro qcm. Oberfläche	
			nach 7 Wochen	nach 5 Monaten
107	A weich gegläht	} 1 % NaCl 0,1% HNO ₃	0,29	0,61
107	B gewalzt		0,489	2,12
108	A weich gegläht	} 1 % NaCl 0,1% H ₂ SO ₄	0,192	0,85
108	B gewalzt		0,269	2,67

Zusammenfassung.

1. Es werden systematische Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der selektiven Korrosion (Entzinkung) am Messing beschrieben.

2. Aus diesen Versuchen folgt, daß für die Entzinkung, die durch Auflösen des Messings als Ganzes und Wiederausscheiden von Kupfer erfolgt, die Potentialdifferenz zwischen Messing und Kupfer entscheidend ist.

3. Der Vorgang der Entzinkung kann deshalb als ein elektrolytischer betrachtet werden.

Über den Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften silizierter Bleche.

Von Otto von Auwers.

Mit 21 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 13. Oktober 1925.

In der amerikanischen Literatur der letzten Jahre wird die Auffassung vertreten, daß zwischen den magnetischen Eigenschaften eines Materials und seiner Korngröße ein ursächlicher gesetzmäßiger Zusammenhang bestünde. T. D. Yensen¹⁾ vertritt auf Grund umfangreicher Experimentalversuche die Auffassung, daß zwischen den Wattverlusten und der Kornzahl eine einfache Beziehung

$$W_h = 65 \sqrt{N} + c$$

besteht, wenn W_h den Wattverlust und N die Kornzahl in mm^2 bedeutet. Seine Auffassung, daß die Korngröße bei geringen Verunreinigungen und niedrigem Kohlenstoffgehalt (bis zu 0,020%) eine ausschlaggebende Rolle spielt, hat auch in der deutschen Literatur Beachtung und Anklang gefunden. So veröffentlicht z. B. K. Daeves²⁾ Untersuchungen, die unter anderem Gesichtspunkt angelegt, die Yensensche Auffassung zu stützen scheinen. Bei den zahlreichen Einflüssen, die im allgemeinen auf die magnetischen Eigenschaften wirksam sind, kann eine so einfache Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Korngröße Wunder nehmen und es erscheint wünschenswert, diesen Einfluß gesondert zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen und dabei möglichst alle übrigen Faktoren konstant zu halten oder wenigstens in analoger, Vergleiche ermöglichender Weise zu verändern.

Besonders aussichtsreich für eine derartige Untersuchung schienen Bleche mit einem Si-Gehalt von mehr als 2,5%, weil man bei diesen am ehesten hoffen kann, frei von allen Einflüssen etwaiger Umwandlungspunkte zu sein. Das Eisen-Silizium-Diagramm³⁾ weist bei 2,5% Si bis 1400° C keinerlei Umwandlungen auf, so daß man ein gleichmäßiges Kristallwachstum ohne die Bildung eines neuen Korns bei höheren Temperaturen erwarten kann.

Ferner müssen bei Fe-Si-Legierungen von 2,5% Si-Gehalt alle Einflüsse rascher oder langsamer Abkühlung, die beim reinen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm eine so wesentliche Rolle spielen, aus dem gleichen Grunde ausscheiden, so daß damit einer der wichtigsten Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften, die hier störend und verdeckend auftreten könnten, ausgeschaltet ist.

¹⁾ T. D. Yensen: J. Am. Electr. Engs. Mai 1924; ETZ. Bd. 45, S. 534. 1924.

²⁾ K. Daeves: Stahl u. Eisen Bd. 44, S. 1283. 1924.

³⁾ G. Gontermann: Zeitschr. f. anorgan. Chemie Bd. 59, S. 385. 1908.

Es sei vorweggeschickt, daß trotzdem im Verlauf der Untersuchungen Stichproben hinsichtlich der Abkühlungsgeschwindigkeit gemacht wurden, die jedoch die durch das Diagramm gegebene Auffassung bestätigen, indem sie bei rascher und langsamer Abkühlung in allen untersuchten Temperaturbereichen gleiche magnetische Eigenschaften ergaben. Die Abkühlungen wurden deshalb in der Folge durchweg so geleitet, daß jede Oxydation möglichst vermieden wurde.

Dementsprechend wurde den Versuchen zunächst ein kohlenstoffarmes, handelsübliches Dynamoblech¹⁾ zugrunde gelegt, dessen Analyse etwa folgende Zusammensetzung ergab:

Si = 2,58%, C = 0,010%, Mn = 0,63%, P = 0,052%, S = 0,061%.

Für die Messungen wurden wegen der großen Zahl der aufzunehmenden Hysteresisschleifen ein Magnetisierungsapparat der Firma Siemens & Halske nach Köpsel & Kath benutzt, dessen Angaben zunächst mit einer geeichten Probe aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft und im Verlaufe der Untersuchung wiederholt durch Kontrollmessungen im Joch mit einem ballistischen Galvanometer überwacht wurden.

Erwähnt sei außerdem noch, daß die zu untersuchenden Proben aus Gründen der Vorsicht nur 20 cm lang gewählt wurden, um bei den verwandten Platinöfen von 50 und 60 cm Länge mit einer gleichmäßigen Erwärmung der Proben rechnen zu können. Aus diesem Grunde mußte der Einfluß der Länge der Proben auf die Meßgenauigkeit des Köpselapparates untersucht werden. Es ergab sich, daß ein Verkürzen der Proben von der üblichen Länge von 27 cm auf 20 cm keinerlei Einfluß auf die Scherungsfunktionen des Apparates hatte.

Eine nicht unwesentliche Frage bei magnetischen Untersuchungen ist der Einfluß von Gasen auf die Eigenschaften des Materials. Aus Bequemlichkeitsgründen war es erwünscht, die meisten Rekristallisationen in einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre auszuführen. Zur Kontrolle des Einflusses des Wasserstoffs wurden Parallelversuche in Stickstoff und im Hochvakuum ausgeführt, über deren Ergebnisse weiter unten berichtet werden soll.

Untersucht wurde der Einfluß der Korngröße auf die Remanenz, Koerzitivkraft und den Wattverlust, sowie $\mu_{\max}$ und die zu $\mu_{\max}$ gehörige Feldstärke. Die willkürliche Änderung der Korngröße wurde dadurch angestrebt, daß man einerseits eine Serie von gleichen Proben bzw. auf 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 und 1000° C erwärmte und magnetisch untersuchte, andererseits ein und dieselbe Probe nacheinander den genannten Temperaturen von 200 bis 1000° C aussetzte und sie nach jedesmaliger gesteigerter Glühung untersuchte. Vorversuche hatten gezeigt, daß das Material in Blechen, die 10 und 20% ausgewalzt waren, brauchbare Rekristallisationserscheinungen erwarten ließ; es wurden dementsprechend von allen Serien Parallelversuche mit diesen beiden Walzgraden ausgeführt. Zu jeder magnetischen Messung wurden die Kornzahlen aus mikroskopischen Schlifften ermittelt, die aus Proben geschnitten waren, die der gleichen thermischen Behandlung ausgesetzt waren²⁾. Als dritter Weg der Verbesserung eines einheitlichen großen Kornes wurden mehrstündige

¹⁾ Lieferant: Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G.

²⁾ Ich möchte nicht versäumen, Herrn Dr. G. Masing auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die aufopfernde Mitarbeit und die umfangreiche Hilfe seines Laboratoriums bei allen metallographischen Arbeiten zum Ausdruck zu bringen.

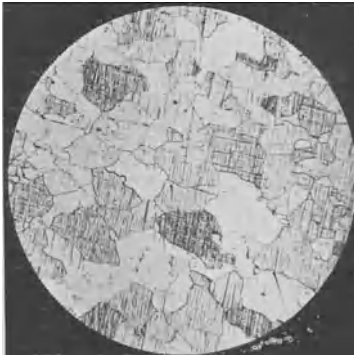


Abb. 1.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; von 800 auf 900° C unter H_2 langsam erhitzt; $v = 50 \times$.

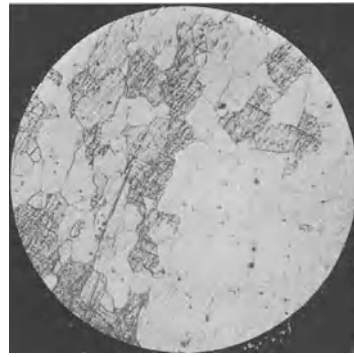


Abb. 2.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; von 900 auf 1000° C unter H_2 langsam erhitzt; $v = 50 \times$.

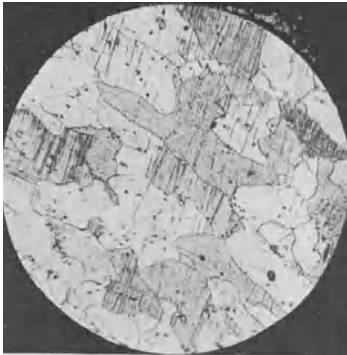


Abb. 3.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 20% gewalzt; von 600 auf 700° C unter H_2 langsam erhitzt; $v = 50 \times$.

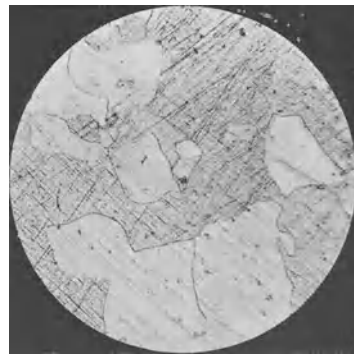


Abb. 4.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 20% gewalzt; von 900 auf 1000° C unter H_2 langsam e.h.i.z.; $v = 50 \times$.

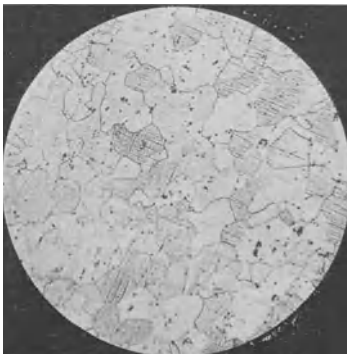


Abb. 5.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 30 Min. unter H_2 bei 900° C gegluht; $v = 50 \times$.

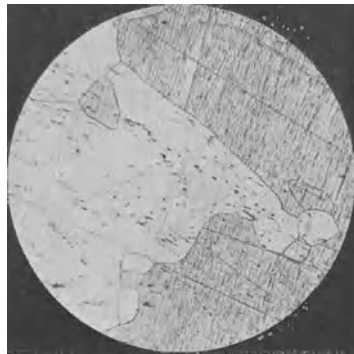


Abb. 6.

Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 30 Min. unter H_2 bei 1000° C gegluht; $v = 50 \times$.



Abb. 7.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; bei 500° C im
Vakuum geglüht; $v = 50 \times$.

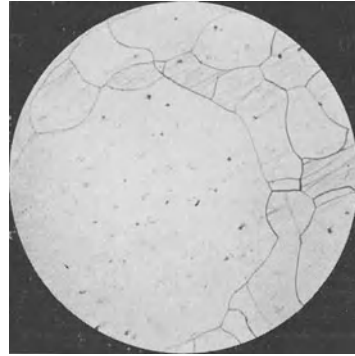


Abb. 8.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; bei 1000° C im
Vakuum geglüht; $v = 50 \times$.

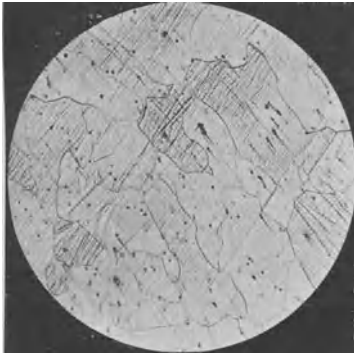


Abb. 9.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 20% gewalzt; bei 400° C im
Vakuum geglüht; $v = 50 \times$.

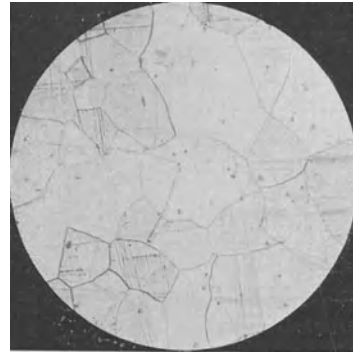


Abb. 10.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 20% gewalzt; bei 1000° C im
Vakuum geglüht; $v = 50 \times$.

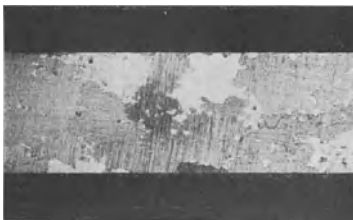


Abb. 11.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 30 Min. unter
 H_2 bei 1000° C geglüht, an der Luft abgekühlt; $v = 7 \times$.

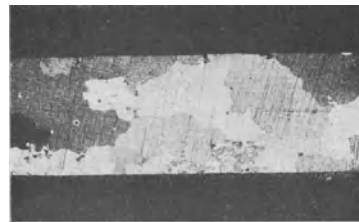


Abb. 12.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 30 Min. unter
 H_2 bei 1000° C geglüht; langsam abgekühlt; $v = 7 \times$.



Abb. 13.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 4 Std. unter
 H_2 auf 1000° C erhitzt; $v = 7 \times$.



Abb. 14.
Fe-Blech mit 2,5% Si; 10% gewalzt; 4 Std. unter
 H_2 auf 1000° C erhitzt; $v = 7 \times$.

Glühungen bei 1000° C gewählt, wobei das Verschwinden kleiner Randkörner ebenfalls während des ganzen Verlaufes durch Schliffbilder von Stufe zu Stufe verfolgt wurde. Eine Vorstellung von der Größe der Änderung des Kornes in den einzelnen Reihen geben am besten die Abb. 1 bis 14, wovon Abb. 1, 3, 5, 7 und 9 die Unterschiede der Korngröße zwischen 900, 700, 500 und 400° C gegenüber den jeweils dazugehörigen Bildern bei 1000° C (Abb. 2, 4, 6, 8 und 10) zeigen und Abb. 11 bis 14 bei

geringerer Vergrößerung das Verschwinden der kleinen Körner durch längere Glühdauer bei 1000° C erkennen lassen. Ein quantitatives Maß bieten die Angaben, daß die mittleren Kornflächen, die in den Schliffen ausgemessen werden konnten, in den einzelnen Serien wie nebenstehend variieren:

Alle Kornzählungen ergaben ein starkes Kristallwachstum erst oberhalb 900°. Die Kontraste würden kaum geringer werden, wenn wir statt der Kornzahlen bei 600° C die von 900° C einsetzen würden. Dieser Umstand erweist sich — wie wir sehen werden —

von Wichtigkeit bei der Beurteilung der Realität des Einflusses der Korngröße auf alle magnetischen Eigenschaften.

Wie verhalten sich nun die magnetischen Eigenschaften während der thermischen Behandlung? Als Beispiel von beinahe typischer Klarheit sei Probe 6 (10% gewalzt) herausgegriffen, deren Verhalten in Abb. 15 wiedergegeben ist. Die Remanenz steigt

Tabelle 1.

Probe	Temperatur °C	Korngröße in mm²
E	600	0,067
	1000	0,25
5	600	0,021
	1000	3,3
6	600	0,026
	1000	1,6
8	600	0,040
	1000	1,4
J	600	0,071
	1000	2,0

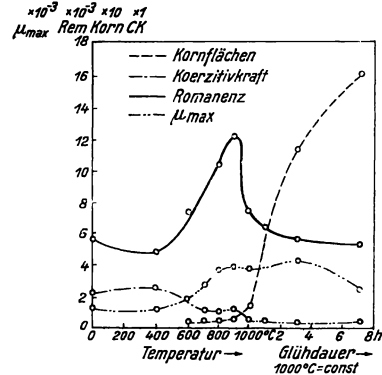


Abb. 15. Probe 6; Fe-Blech mit 2,5% Si unter H₂ geglüht; 10% gewalzt.

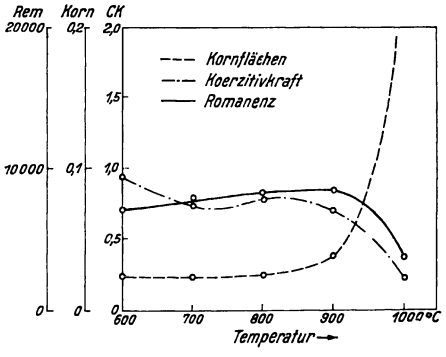


Abb. 16. Probe 1—5; Fe-Blech mit 2,5% Si unter H₂ geglüht; 10% gewalzt.

von 500° C deutlich entsprechend einem magnetischen Weichwerden durch das Ausglühen nach dem Walzen bis zu einem Höchstwert bei 900° C, um dann bei 1000° C wieder zu fallen, wie auch weiterhin bei längerem Glühen bei 1000° C. Man könnte im ersten Augenblick versucht sein, das Fallen der Remanenz, dem auch ein solches von μ_{max} parallel geht, mit dem ausgeprägten Wachstum der Kristalle zwischen 900° und 1000° C in Zusammenhang zu bringen. Doch brauchen wir nur einen Blick auf Probe 8 (20% gewalzt) Abb. 17 zu werfen, bei der das beträchtliche Kristallwachstum

ebenfalls zwischen 900° und 1000° C liegt, die magnetischen Eigenschaften aber nach anfänglich gleichem Verlauf bei 500 bis 600° C infolge der Anlaßwirkung des Glühens — vgl. auch Abb. 18 — zwischen 900 und 1000° C ein Steigen der Remanenz und von $\mu_{\max}$ zeigen, dem erst bei längerem Glühen bei 1000° C ein Abfall beider Größen wie bei der Probe 6, Abb. 15, folgt. Würde man hier also schon im Zweifel sein

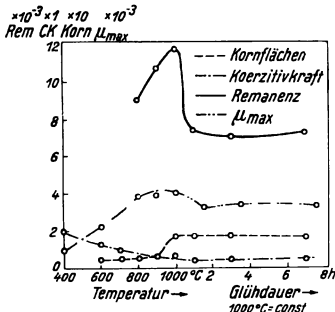


Abb. 17. Probe 8; Fe-Blech mit 2,5% Si unter H_2 geglüht; 20% gewalzt.

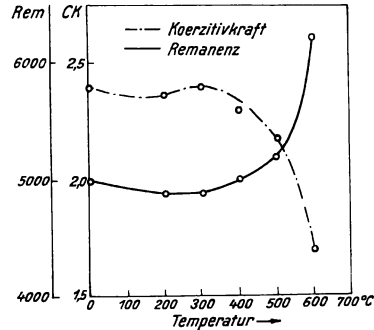


Abb. 18. Probe D; Fe-Blech mit 2,5% Si unter H_2 geglüht; 20% gewalzt.

über das Vorzeichen des Einflusses der Rekristallisation, bereiten die Vakuumserien noch größere Schwierigkeiten. Während das Kornwachstum auch im Vakuum, vgl. Abb. 19 u. 20, deutlich erst nach 900° C stark einsetzt, tritt das Maximum der Remanenz und von $\mu_{\max}$ merklich schon bei 700° C auf, um bei 800° C und 900° C einem starken Abfall zuzustreben. Gleichzeitig tritt auch die Anlaßwirkung früher,

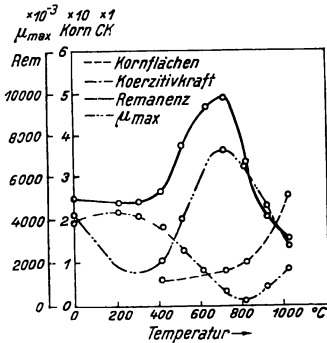


Abb. 19. Probe E; Fe-Blech mit 2,5% Si im Vakuum geglüht; 10% gewalzt.

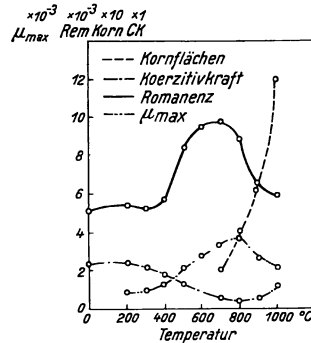


Abb. 20. Probe A; Fe-Blech mit 2,5% Si im Vakuum geglüht; 20% gewalzt.

bei etwa 400° C auf, und zwar sowohl bei 10 wie auch bei 20% gewalzten Blechen. Hierin liegt, wie wir sehen werden, ein Fingerzeig für die mutmaßliche Klärung der Verhältnisse.

Betrachten wir schließlich noch kurz die Versuchsergebnisse der Stickstoffserien: Die Maxima der Remanenz und von $\mu_{\max}$, Abb. 21, liegen bei 750 resp. 800° C, zum Teil noch niedriger. Oberhalb 800° C treten deutlich Abfälle auf; die Rekristallisation zeitigt in dem einen Fall (Probe J, 10% gewalzt) einen steilen Anstieg der Korngrößen

zwischen 900 und 1000° C, im anderen Fall (Probe K, 20% gewalzt), versagte sie. Trotzdem ist der Verlauf aller vier untersuchten Funktionen, der Remanenz, der Koerzitivkraft, von $\mu_{\max}$ und dem dazugehörigen Feld der gleiche wie bei Probe J. Die Kornzahlen können also keinen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Funktionen haben.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse an dieser Stelle zusammen, kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß das Ausschlaggebende für die magnetischen Eigenschaften des vorliegenden Materials nicht die Korngröße, vielleicht aber die Gase sind. Denn obwohl die Korngröße in allen Fällen eine deutliche Diskontinuität des Verlaufes zwischen 900 und 1000° C zeigt, kann man das gleiche keineswegs von irgendeiner der untersuchten magnetischen Eigenschaften behaupten. Das Kornwachstum erweist sich weitgehend unabhängig von der umgebenden Atmosphäre, an einen bestimmten, engen Temperaturintervall gebunden, die magnetischen Eigenschaften verändern aber ihren Temperaturverlauf mit dem Gas unter Beibehaltung

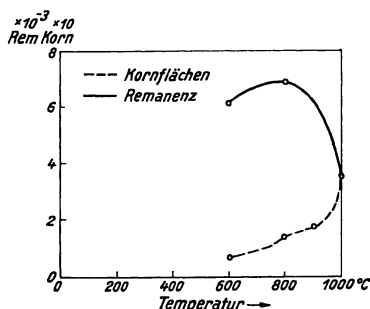


Abb. 21. Probe J; Fe-Blech mit 2,5% Si in N₂ geglüht; 10% gewalzt.

ihres allgemeinen Charakters. Daß die Gase hierbei von ausschlaggebender Bedeutung sind, beweist nicht nur die niedrigere Lage des Remanenzmaximums, bei den Vakuumserien, sondern vor allem, daß auch das magnetische Weichwerden schon bei niedrigen Temperaturen eintritt.

Über den Verlauf der Koerzitivkraft ist ceteris paribus bei allen Serien das gleiche wie über die Remanenz zu sagen: er stimmt innerhalb der verschiedenen Gasserien in sich überein, ist aber von Serie zu Serie verschieden und deshalb auch, da die Rekristallisation nicht mit dem umgebenden Gas wechselt, in bezug

auf die Korngröße verschieden, also ohne gesetzmäßige Abhängigkeit.

Bisher haben wir nur einzelne magnetische Charakteristika in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Korngröße untersucht. Im Wattverlust haben wir diejenige Größe, in die alle die genannten Kriterien eingehen und Yensen hat seine Beziehung zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften auch nur für diese ausgesprochen. Es liegt nahe zu vermuten, daß bei den bisherigen Ergebnissen die Betrachtung der Wattverluste in Abhängigkeit von der Korngröße keine neue Erkenntnis mit sich bringen wird. Trotzdem sind für alle gemessenen Schleifen die Wattverluste bestimmt und mit den dazugehörigen Korngrößen verglichen worden. Eine gesetzmäßige Beziehung war aber, wie nach dem Mitgeteilten vorauszusehen war, nicht zu erkennen. Die Wattverluste zeigen zwar im allgemeinen eine deutliche Tendenz zum Sinken mit steigender Temperatur, aber keine ausgeprägte Steigerung dieser Neigung beim Einsetzen des starken Kornwachstums zwischen 900 und 1000° C.

Es verdient vielleicht noch Erwähnung, daß die Sättigungsintensitäten bei allen untersuchten Proben keine Temperaturabhängigkeit zeigten, vielmehr ihre jeweiligen Anfangswerte, die zwischen 16 000 und 18 000 streuten, trotz alles Glühens beibehielten.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die Faktoren, die die Rekristallisation und damit die Korngröße bedingen, dieselben sind wie die, von denen die magnetischen Eigen-

schaften wesentlich abhängen, z. B. Härte, innere Spannung usw., doch können beide, Kornwachstum und magnetische Eigenschaften, unabhängig voneinander charakteristische Veränderungen bei verschiedenen Temperaturen erleiden, wobei die eingeschlossenen oder gelösten Gase eine wichtige Rolle spielen dürften.

Nach dieser Seite den Einfluß der Gase festzustellen, sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden, ebenso wie versucht werden wird, den wichtigen Einfluß des Kohlenstoffs durch Rekristallisationsversuche an reinem Elektrolyteisen auszuschalten.

Zusammenfassung.

Es wurden silizierte Dynamobleche in Form von Bündeln zur Änderung der Korngröße einem Rekristallisationsvorgang auf thermischem Wege in verschiedenen Atmosphären unterworfen, in Wasserstoff, in Stickstoff und im Vakuum. Untersucht wurden einerseits die Korngrößen, andererseits die magnetischen Eigenschaften, und zwar die Remanenz, die Koerzitivkraft, die Maximalpermeabilitäten und die dazugehörigen Feldstärken sowie die Wattverluste. Während sich das Kornwachstum als eine von der umgebenden Atmosphäre unabhängige Temperaturfunktion erwies, zeigten die magnetischen Eigenschaften eine je nach der Wahl des Gases verschiedene Abhängigkeit von der thermischen Behandlung, so daß eine Abhängigkeit von der Korngröße nicht erkennbar war.

Ein Quecksilber-Eichstand.

Von **Wilhelm Mauksh.**

Mit 5 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 15. Oktober 1925.

Zur genauen Bestimmung von Drucken bedient man sich bei geringen Drucken der Wassersäule, bei hohen der Quecksilbersäule. Wegen des großen spezifischen Gewichtes des Quecksilbers lassen sich schon recht beträchtliche Drucke herstellen. Das Manometer am Eiffelturm in Paris¹⁾ gestattet bekanntlich die Messung von Drucken bis zu 400 at.

Im Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns in Siemensstadt wurde zwecks Eichung von Manometern ein Quecksilbereichstand im Mechanisch-technischen Laboratorium eingerichtet.

Ähnlich der Anordnung in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt²⁾ wurde eine Wand des Laboratoriums benutzt, um die Apparatur anzubringen. Zur Verfügung standen der Keller und Erdgeschoß von zusammen 8,07 m Höhe. Wegen der nötigen Rohrleitungen, Ventile usw. blieb nur eine etwa 7,165 m lange Quecksilbersäule entsprechend 9,7 at Überdruck zur Verfügung.

Hier und im folgenden ist 1 at = 1 metrischen Atmosphäre = 735,5 mm Hg von 0° C und bedeutet Überdruck.

Wegen des geringen Druckes konnte Glasrohr von 6 mm lichtigem Durchmesser und 1 mm Wandstärke verwendet werden. Es wurde in Sonderausführung als Jenaer Hartglasrohr in Längen von 4 m bezogen. Somit entstand also in halber Höhe des Manometers eine Schweißstelle, an der die Ablesung wegen schlechter Meniskusbildung fehlerhaft werden kann.

Der Grundgedanke der Anlage ist folgender:

Aus einem Vorratsbehälter mit Quecksilber wird die Säule durch Preßluft emporgedrückt. Sie wird gleichzeitig in die Verbindungsleitung zwischen dem kurzen Schenkel des Manometerrohres und dem zu eichenden Manometer geleitet. Dadurch ist man in der Lage, diese Verbindungsleitung beliebig lang machen zu können und umgeht die Schwierigkeit, welche entstehen würde, wenn man das zu eichende Manometer direkt auf den kurzen Schenkel des Rohres setzte und durch eine Quecksilberpumpe die Säule hochpumpt. Hierbei würde sich das Luftvolumen dem Druck entsprechend verringern und die untere Quecksilberkuppe womöglich bis ins Manometer vordringen. Es ist dies eine ähnliche Einrichtung wie bei dem obenerwähnten

¹⁾ L. Caillietet: Comptes Rendus Bd. 112, S. 764. 1891.

²⁾ Ann. Physik. IV. Folge Bd. 26, S. 833. 1908.

Eiffelturm-Manometer, bei welchem die Quecksilbersäule statt durch Luft durch das Preßwasser einer Hochdruckpumpe hochgedrückt wird.

Die Quecksilbersäule wird mit einem Meßband aus Invarstahl, von der Firma Hildebrand, Freiberg i. Sa., geliefert, gemessen.

Abb. 1 gibt uns im Lichtbild die wesentlichsten Teile der Einrichtung wieder, Wir sehen das Holzbrett mit dem Glasrohr, welches den langen Schenkel der Quecksilbersäule bildet, rechts und links die Leitern für den Beobachter; oben die mit Holzdeckel geschlossene Öffnung in der Kellerdecke, durch die das Manometer geführt ist. Links befindet sich die Preßluftflasche mit Reduzierventil, das einerseits mit dem Quecksilbervorratsbehälter unten links, andererseits mit dem Manometerhalter, in welchen das zu eichende größere Manometer und ein kleineres, zur Kontrolle beim Hochdrücken der Quecksilbersäule dienendes, eingeschraubt sind, verbunden ist.

Die Ausführung im einzelnen ist diese: Das Glasrohr ist mit kleinen, mit Filz belegten Messingklauen auf einem Holzbrett befestigt. Die Messingklauen sind paarweise einander gegenüber auf das Brett aufgeschraubt; sie lassen zwischen sich einen Raum von etwa 7 mm Breite, um den Quecksilbermeniskus auch dann genau erkennen zu können, wenn er zufällig in Höhe einer dieser Befestigungen stehen sollte. Das Rohr ruht in einer halbkreisförmigen Längsnute des Brettes. Die Nut ist mit weißem Seidenband ausgeklebt; zwischen Glas und Seidenband befindet sich ein blanker Nickeldraht von 0,4 mm Durchmesser. Er dient zur Temperaturmessung, wie weiter unten des näheren erörtert wird.

Das Holzbrett ist an fünf Stellen durch Abstandsbolzen an der Wand befestigt und geht durch einen rechteckigen Deckendurchbruch von 50 · 80 cm hindurch. Letzterer ist bei Nichtbenutzung abgedeckt. Am unteren Teil des Brettes befindet sich ein eiserner Ventilkörper (Abb. 2). Zu diesem ist das Glasrohr geführt, und zwar mit Hilfe eines Eisenrohres von 4 mm lichte Durchmesser, das einerseits mit einer Muffe an das Glasrohr gekittet, andererseits durch Verschraubung mit dem Ventilkörper verbunden ist.

Das Glasrohr biegt am unteren Ende rechtwinklig nach hinten ab und ist mit dem abgelenkten Schenkel auf einem Korklager gelagert. Auf diese Weise wird unter dem Glasrohr Platz geschaffen für die Schlittenführung des Meßbandes. Der kurze Schenkel des Manometerrohres ist in eine Stopfbuchse des Ventilkörpers eingesetzt. Das Dichtungsmaterial ist, wie auch bei allen Ventilen, gefettetes Leder, von dem mehrere Scheiben übereinanderliegen. Bei den Ventilspindeln hat sich folgende Packung bewährt: auf dem Grundring eine Bleischeibe, dann 3 bis 4 Leder-

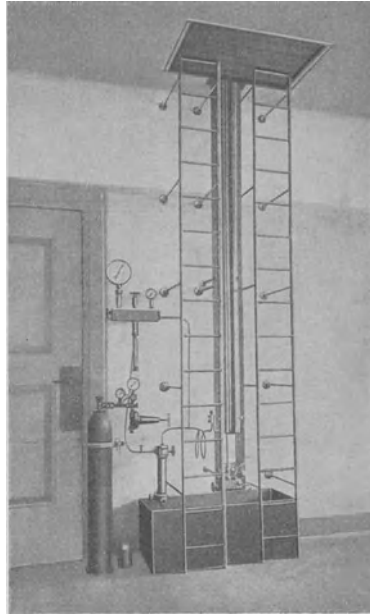


Abb. 1.

scheiben und als Schluß wieder eine Bleischeibe. Wenn nach längerem Stillstand Undichtigkeiten auftreten, genügt ein geringes Nachziehen der Stopfbuchsen, um wieder gute Dichtung herzustellen.

Direkt hinter dem kurzen Schenkel befindet sich das Invarstahlband. Es ist auf einem Messingschlitten und dieser wieder auf einem Holzschlitten, der in einer Aussparung des Holzbrettes mit 17 cm Hub verstellbar ist, befestigt. Letzterer dient

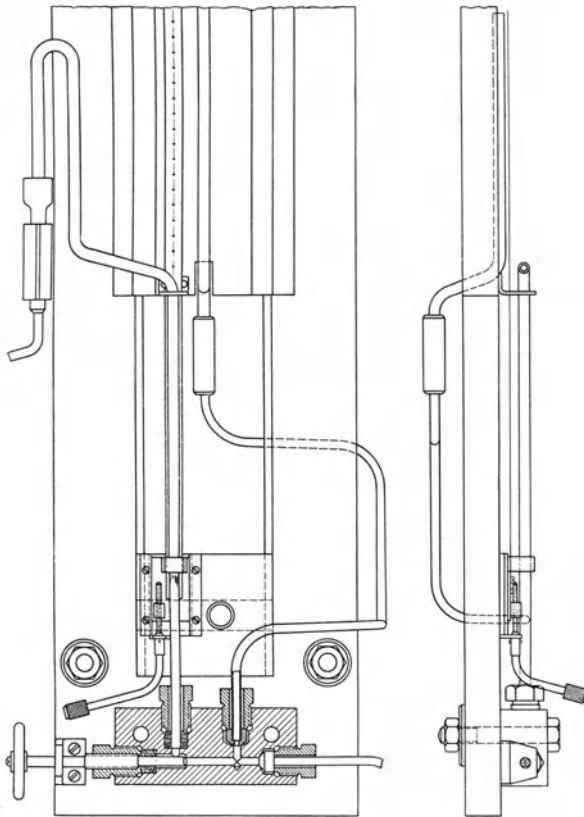


Abb. 2.

zur Grobeinstellung durch Verschieben von Hand, ersterer zur Feineinstellung mit einer Schraubspindel, die zur leichteren Handhabung in eine biegsame Welle übergeht (Abb. 2). Über dem Nullpunkt des Meßbandes, mit der unteren Kante abschneidend, befindet sich ein Ablesebügel. Beim Einstellen des Nullpunktes auf die untere Quecksilberkuppe visiert man über beide Kanten des Bügels und die Quecksilberkuppe hinweg (Abb. 2).

Das freie Ende des kurzen Schenkels ist rechtwinklig zur Seite gebogen, um den oberen Ablesechieber möglichst weit nach unten schieben zu können, damit man auch kleine Drucke bis etwa 40 mm Quecksilbersäule herab einstellen kann. Sodann steigt das Glasrohr noch etwa 15 cm an, als Sicherheit gegen ein Überschießen der Quecksilber-

säule bei unvorsichtigem Einstellen. Dann erst folgt die Kittverbindung mit dem Eisenrohr der übrigen Apparatur. Als Kitt hat sich sowohl Glycerin und Wasser-glas wie auch Siegellack bewährt.

Der Ablesechieber für den oberen Meniskus ist in Abb. 3 dargestellt.

Parallel zum Glasrohr des langen Schenkels sind auf dem Holzbrett zwei Führungsschienen — Messingprofileleisten — aufgeschraubt, die den Ablesechieber tragen. Eine Blattfeder *f* drückt den Schieber nach links und bringt die linke Führung zur Anlage; dadurch ist die horizontale Lage der Ablesekanten des Schiebers gewährleistet. An den Schieber ist noch das Winkelstück *b* angeschraubt; beim Ab-

lesen bringt man die untere Kante des Schiebers, des angeschraubten Stückes *b*, und den Meniskus in eine Linie. Das Stahlband ist durch einen Schlitz im Schieber hindurchgezogen und wird dadurch an der Ablesezunge entlang geführt. Das Band ist von der Firma Hildebrand bezogen. Die Teilung besteht aus eingeschlagenen Körnern von etwa 0,5 mm Durchmesser in Abständen von 1 cm und ist bei 18° C aufgebracht worden. Auf der Schieberzunge ist noch eine Teilung in Millimetern von 10 mm Länge angebracht. Der Nullstrich dieser Teilung liegt in gleicher Höhe mit der Ablesekante. Zu den abgelesenen Zentimetern des Bandes werden nun die Millimeter der Ablesezunge, von oben anfangend bis zum nächsten Körner des Bandes, hinzugezählt. Die Ablesegenauigkeit kann man zu $\pm 0,25$ mm annehmen. Die Einstellung des Schiebers erfolgt von Hand, die Feineinstellung mit der Spindel *s* (Abb. 3), nachdem

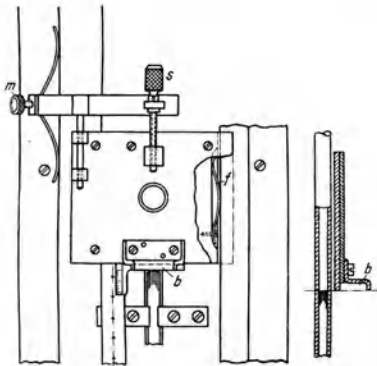


Abb. 3.

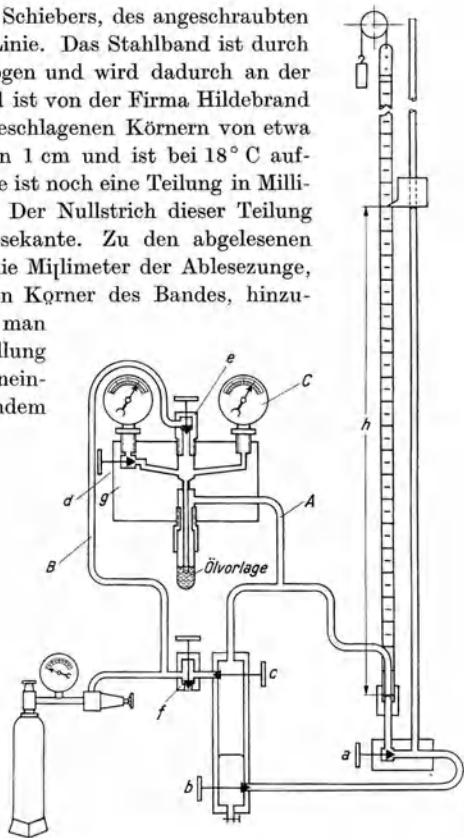


Abb. 4.

Schraube *m* angezogen. Das Stahlband wird außer am Nullpunkt und am Schieber auch noch unten und oben am Brett in einem Schlitz geführt, oben an einem Drahtseil über eine Rolle geleitet und durch ein Gegengewicht von 1,185 kg gehalten. Durch das Gegengewicht kommt eine gewisse Spannung in das Stahlband, die noch weit unter der Elastizitätsgrenze liegt und nach dem Hookeschen Gesetz eine elastische Dehnung von $\varepsilon = \alpha \cdot \frac{P}{F} \cdot L = 0,087$ mm hervorruft. Hierbei ist die Dehnungszahl $\alpha = \frac{1}{22000}$ kg/mm²; $P = 1,185$; F der Bandquerschnitt = $11 \cdot 0,4$ mm² und $L = 7100$ mm.

Der Quecksilberbehälter, der zur Füllung des Manometerrohres dient, ist in seinem unteren Teil mit dem Ventilkörper, im oberen Teil mit dem kurzen Schenkel des Manometerrohres verbunden (Abb. 4). Außerdem ist noch der Anschluß an die Preßluftleitung durch Ventil *c* vorhanden.

Die zu eichenden Manometer werden in einen an der Wand befestigten Manometerhalter eingeschraubt. (Abb. 1 und 4.) Dieser trägt rechts ein kleines Mano-

meter, das zur überschläglichen Orientierung über den Stand der Quecksilbersäule beim Einstellen dient. Um die Bourdonfeder der Manometer vor Quecksilberdämpfen zu schützen — sie besteht bei vielen Manometern aus Messingrohr, das bekanntlich stark von Quecksilber angegriffen wird —, ist eine Ölvorlage eingebaut. Das innere Rohr dieser Vorlage ragt nur etwa 10 mm in das Paraffinöl hinein; das innere und äußere Rohr besteht aus Glas, um den Ölstand beobachten zu können. Das äußere ist noch, ähnlich wie die Wasserstandsrohre bei Dampfkesseln, durch Drahtgaze und Messinghülse geschützt, um bei Bruch die Glassplitter abzufangen. Der Raum diesseits der Vorlage steht mit der Preßluftflasche durch das Rohr *B* und Ventil *e* direkt in Verbindung; aber auch der Raum jenseits der Vorlage kann über das Ventil *c* mit der Preßluftflasche verbunden sein. Man ist dann durch Öffnen der Ventile *c* und *e* in der Lage, einen vielleicht vorhandenen Unterschied des Ölspiegels in der Vorlage auszugleichen, so daß die kleine Druckdifferenz von 10 mm, die entstehen würde, wenn man nur durch Ventil *e* füllt, auch noch wegfällt. 10 mm Wassersäule bei 4° C entsprechen einem Drucke von 0,7355 mm Quecksilbersäule bei 0° C = 0,001 at. 10 mm Paraffinöl bedeuten also weniger als 0,001 at, so daß dieser Fehler bei Federmanometern nicht mehr ablesbar ist und vernachlässigt werden kann.

Die Handhabung des Manometers ist folgende: Nachdem die Ventile *a*, *c* und *f* geschlossen, *b*, *d* und *e* geöffnet sind, wird vorsichtig aus der Preßluftflasche mit Hilfe eines Reduzierventiles Druckluft durch die Ölvorlage in den Quecksilberbehälter gedrückt. Dadurch steigt die Quecksilbersäule im langen Schenkel des Manometerrohres empor. An dem zu eichenden Manometer wird ein bestimmter Druck eingestellt, der sich gut ablesen läßt. Man wird im allgemeinen von Atmosphäre zu Atmosphäre vorgehen, da volle Atmosphären sich am besten einstellen lassen. Dabei ist die Reibung des Triebwerkes für den Zeiger zu berücksichtigen, und zwar entweder dadurch, daß man eine Reihe bei steigendem Druck, eine bei fallendem aufnimmt; oder aber indem man das Manometer bei Einstellung durch Klopfen mit dem Finger erschüttert. Letztere Art empfiehlt sich bei Manometern für laufende Maschinen, z. B. Dampfturbinen. Will man bei steigendem Druck eichen, so bleibt man bei der ersten Einstellung etwas unter dem richtigen Wert — bei fallendem Druck darüber —, schließt dann Ventil *e*, ohne die Preßluftflasche abzustellen, ebenfalls Ventil *b* und öffnet *a*. Der Quecksilberbehälter kommuniziert nun nicht mehr mit dem Manometerrohr und die geringe Druckdifferenz bis zum vollen Einspielen des Manometerzeigers auf volle Atmosphärenzahl kann nun durch vorsichtiges Öffnen von *e* ausgeglichen werden; bei fallendem Druck stellt man nach Schließung von *e* die Preßluftflasche ab, bringt die Leitung *B* durch Ventil *f* auf Atmosphärendruck und läßt durch vorsichtiges Öffnen von *c* die Quecksilbersäule absinken, bis der gewünschte Druck am zu eichenden Manometer erreicht ist. Sodann schließt man *c* und die Nullpunktseinstellung des Stahlbandes kann am kurzen Schenkel der Quecksilbersäule vorgenommen werden. Darauf erfolgt die Einstellung und Ablesung des Ableseschiebers. Der Beobachter steht dabei auf schmalen, beiderseits vom Holzbrett an der Wand befestigten eisernen Leitern (Abb. 1) und ist durch einen Ledergurt mit Karabinerhaken, die rechts und links nach Bedarf in die Sprossen eingehakt werden, gegen Absturz gesichert. Nach der Ablesung ist Ventil *a* zu schließen und *b* zu öffnen. Nun kann eine neue Einstellung beginnen.

Bei der Grobeinstellung ist darauf zu achten, daß *a* unbedingt geschlossen ist, da sonst infolge Pendelns der Quecksilbersäule Luft in den langen Schenkel übertritt

und damit die Druckangabe fehlerhaft wird. Dasselbe gilt für das Ablassen des Druckes durch Öffnen von Ventil c und f , wobei a ebenfalls unbedingt geschlossen sein muß.

Die Temperaturmessung der Quecksilbersäule wird bei Eichung von Manometern durch mehrere Thermometer, welche neben die Quecksilbersäule an das Holzbrett in gleichen Abständen gehängt werden, vorgenommen. Aus den abgelesenen Werten wird dann der Mittelwert gebildet und zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0°C verwendet, nach der bekannten Formel $L_0 = L \cdot (1 - \alpha t)$. L_0 in metrische Atmosphären umgerechnet — 1 mm Quecksilber von $0^\circ \text{C} = 0,0013596 \text{ at}$ — ergibt den Eichwert für das Federmanometer.

Die Verteilung der Temperatur ist aus folgender Zahlentafel 1 ersichtlich (siehe auch Abb. 5).

Zahlentafel 1.

Datum	Meßstellen					Mittel
	a	b	c	d	e	
20. Mai 1924	18,9°	20,5°	20,2°	20,7°	21,0°	20,26°
21. Mai 1924.	18,8°	20,0°	20,2°	20,5°	20,7°	20,04°
21. Juli 1924	20,7°	21,6°	22,4°	22,7°	22,8°	22,04°
24. Januar 1924	16,1°	17,2°	18,0°	19,7°	22,0°	18,6°

Die größten Abweichungen vom Mittelwert zeigt während der Sommermonate die Meßstelle a, sie beträgt 6,2 bis 6,7% unter Mittelwert. Im Winter ist es Meßstelle e, die mit 18,3% über Mittelwert liegt. Bei der Eichung von Manometern werden natürlich nur die Meßstellen abgelesen, die von der Quecksilbersäule erreicht werden. Damit die Temperatur des aus dem Keller kommenden Quecksilbers auch diejenige der Thermometer annimmt, läßt man nach der Grobeinstellung erst etwa 5 Minuten verstreichen, ehe die Feineinstellung vorgenommen und abgelesen wird. Um in der Ablesegenauigkeit von 0,5 mm Quecksilbersäule, entsprechend 0,00068 at zu bleiben,

ist daher eine Übereinstimmung der Temperaturen von $t = \frac{0,5}{\alpha \cdot L_{20}} = \frac{0,5}{0,000181 \cdot 6643,5} = 0,42^\circ \text{C}$ notwendig. Dabei ist L_{20} die Höhe der Quecksilbersäule bei 9 at und 20°C .

Für die Eichung von Federmanometern wird eine Ablesegenauigkeit von 0,01 at ausreichen. Dieser Druck entspricht einer Quecksilbersäule von 7,378 mm bei 20°C . In Celsiusgraden wäre dies gleich $t = \frac{7,378}{\alpha \cdot L_{20}} = 6,1^\circ \text{C}$. Hieraus ist ersichtlich, daß

in diesem Falle die Berücksichtigung der Temperatur der Quecksilbersäule bis auf $6,1^\circ$ genau erfolgen muß, um innerhalb der Ablesegenauigkeit des Federmanometers zu bleiben.

Nun ist aus der Zahlentafel 1 ersichtlich, daß die Temperatur am unteren Ende der Quecksilbersäule im ungünstigsten Falle $5,9^\circ \text{C}$ unter der höchsten beobachteten liegt; es ist anzunehmen, daß der Quecksilbervorratsbehälter dieselbe Temperatur wie das untere Ende der Quecksilbersäule hat, da ersterer nur etwa 0,5 m unter der unteren Meßstelle liegt. Das hochgedrückte Quecksilber kann also schlimmstenfalls nur $5,9^\circ \text{C}$ weniger Temperatur haben als die Umgebung, und zwar nur an der obersten Meßstelle. Damit ist ein Überschreiten der oben angeführten Genauigkeitsgrenze schon von vornherein ausgeschlossen; außerdem wird der Berechnung der Mittelwert von allen Meßstellen zugrunde gelegt, so daß der Meßfehler bei der angeführten Zahlenreihe höchstens $18,6 - 16,1 = 2,5^\circ \text{C}$ betragen kann.

Außer dieser Temperaturmessung ist noch eine solche durch einen Meßdraht aus Nickel von 0,4 mm Durchmesser vorgesehen. Sie bietet den Vorteil bequemerer Handhabung. Die Temperatur kann hiermit auf $0,1^\circ \text{C}$ genau bestimmt werden.

Die Anordnung ist diese: Der kreisrunde Nickeldraht ist in Längen von 1 m an Kupferdrahtstücke von halbrundem Querschnitt und 5 mm Durchmesser bei 50 mm Länge angelötet, und zwar an der Stirnseite. Die Kupferstücke sind durch Löcher in der Längsnut des Holzbrettes gesteckt und der Nickeldraht auf die Seidenauskleidung der Längsnut gelegt. Darüber liegt dann das Glasrohr. Die halbrunden Kupferstückchen zweier benachbarter Meßdrahtstücke sind miteinander weich verlötet. Diese Anordnung war getroffen, um die Meßdrahtenden einzeln in einem Petroleumbad eichen zu können, d. h. den Widerstand bei drei Temperaturen zwischen 15 und 30° zu bestimmen. Die Absicht wurde dadurch vereitelt, daß sich die Drähte nicht ohne Biegungen und Verdrehungen — die bekanntlich den Ohmschen Widerstand durch Kaltreckung beeinflussen — am Holzbrett anbringen ließen. Die Eichung wurde daher an Ort und Stelle vorgenommen. An die Kupferstückchen sind nun die Spannungsdrähte, ebenfalls aus Nickeldraht wegen möglicher Thermoströme, angelötet, und wie aus Abb. 5 ersichtlich, zu einer Klemmenleiste aus Marmor geführt.

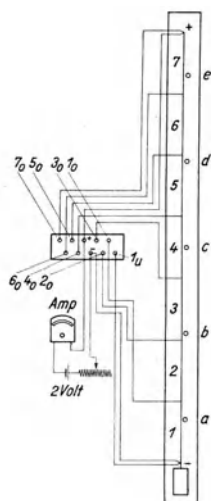


Abb. 5.

Auch die Enden des Meßdrahtes befinden sich dort. Der Meßstrom von 0,004 A wird durch eine Akkumulatorenzelle von 2 Volt Spannung über einen Schiebewiderstand und Präzisionsamperemeter hergestellt. Von den mit I_u bis I_7 bezeichneten Klemmen kann man dann nach Belieben, dem jeweiligen Stande der Quecksilbersäule entsprechend, den Spannungsabfall messen. Da die Klemmen auf engem Raume in einem Kasten vereinigt sind, und die Spannungsmeßvorrichtung sich dicht daneben befindet, ist ein Auftreten von Thermoströmen hier nicht zu befürchten, auch wenn man Kupferdrähte als Verbindung nimmt.

Die Spannungsmessung geschieht mit einem Spiegelgalvanometer und Rapskompensator, der einen Spannungsabfall von 0,01 Millivolt bequem zu messen gestattet. 0,01 Millivolt Spannungsänderung an dem ganzen Meßdraht von 1 bis 7 (Abb. 5) gemessen, entsprechen nach angestellten Versuchen einem Temperaturabfall von 0,135° C; an dem Meßdraht von 1 bis 3 gemessen, einem Temperaturabfall von 0,068° C.

Diese Versuche wurden unternommen, um den Meßdraht empirisch zu eichen. Es wurden 5 Thermometer über die Meßlänge verteilt (Abb. 5) und an verschiedenen Tages- und Jahreszeiten die Änderung des Spannungsabfalls bei immer dem gleichen Meßstrom von 0,004 A gemessen. Zahlentafel 2 gibt die Werte einer solchen Eichung wieder.

Die gewonnenen Werte wurden in Kurvenform zusammengestellt, und zwar wurde für jede Meßstrecke 1 bis 7, 1 bis 6 usw. eine besondere Eichkurve aufgestellt.

Zahlentafel 2.

Datum	Meßstrecke Nr.	Mittl. Temp. °C	Spannung in Volt bei 0,004 A	Widerstand	Temperatur an den Meßstellen a—e °C
20. Mai 1924. . . .	1—7	20,26	0,018933	4,73333	21,0; 20,7; 20,2; 20,4; 18,9
	1—6	20,25	0,016706	4,17650	20,9; 20,8; 20,25; 20,5; 18,8
	1—5	20,1	0,013933	3,48333	20,8; 20,3; 20,5; 18,5
	1—4	20,02	0,011163	2,79075	20,4; 20,4; 20,5; 18,8;
	1—3	19,86	0,008388	2,09700	20,3; 20,5; 18,79;
	1—2	19,25	0,005612	1,40300	20,5; 18,8
	1	18,78	0,002820	0,70500	18,78

Als Abszisse wurden die Thermometerangaben, als Ordinate die Spannungen in genügend großem Maßstabe aufgetragen. Zur Temperaturmessung ist also nur nötig, je nach Länge der Quecksilbersäule das entsprechende Kurvenblatt vorzunehmen und die zur gemessenen Spannung gehörige Temperatur von der Eichkurve abzugreifen. Dies ist dann die mittlere Temperatur der Quecksilbersäule.

Als Fehlerquelle wäre folgendes anzuführen: die elastische Dehnung des Invarstahlbandes durch das Gegengewicht des hängenden Bandes beträgt, wie schon oben erwähnt, auf einer Meßlänge von 7,1 m 0,087 mm. Das Eigengewicht wird als zu geringfügig vernachlässigt. Die Wärmedehnung bei einer mittleren Temperatur von 28°, die höchstens einmal eintreten könnte, berechnet sich wie folgt:

Die Teilung des Stahlbandes ist bei einer Temperatur von 18° C aufgebracht; der Ausdehnungskoeffizient von Invarstahl ist nach Kohlrausch höchstens $2 \cdot 10^{-6}$. Die Verlängerung wird also für die Temperaturdifferenz von 28° bis 18° und eine Meßlänge von 7100 mm den Wert 0,142 mm annehmen. Beide Fehler zusammen ergeben eine mögliche Verlängerung des Bandes von $0,087 + 0,142 = 0,229$ mm, entsprechend einem Druck von 0,00031 at. Der Fehler ist also bei Eichungen von Federmanometern zu vernachlässigen. Desgleichen ist die Reduktion auf normale Schwere und die Kompressibilität des Quecksilbers sowie die Abnahme des Luftdruckes entsprechend dem Höhenunterschied von der oberen Quecksilberkuppe bis zur Bourdon-Feder des Manometers am Fuß der Quecksilbersäule als für die Manometereichung unerheblich zu vernachlässigen.

Für genaue Druckbestimmungen jedoch lassen sich die erwähnten Korrekturen leicht anbringen.

Sehr wesentlich für genaue Messungen ist auch der Dichtigkeitsgrad der Ventile und Stopfbuchsen. Vor jeder Eichung, besonders nach längerem Stillstand, muß man sich durch eine Druckprobe von dem Zustand der Anlage überzeugen. Daß sich ein hoher Grad der Dichtigkeit erzielen läßt, beweist eine solche Prüfung, die sich bei 9 at über 24 Std. erstreckte; die Quecksilbersäule sackte in dieser Zeit um nur 13,6 mm ab. Die Temperaturverhältnisse nach 24 Std. waren dieselben wie am Tage zuvor. Eine andere Prüfung, die nach monatelangem Stillstand vorgenommen wurde, ergab bei 8 at Überdruck nach $4\frac{1}{2}$ Std. einen Abfall von 17 mm, d. h. 0,063 mm in der Minute. Eine genaue Ablesung nach Einstellen des Druckes am Federmanometer benötigt aber wesentlich weniger Zeit als 1 Min., so daß der Fehler infolge Undichtigkeit der Ventile nicht ins Gewicht fällt.

Der Vollständigkeit halber sei nachstehend in Zahlentafel 3 das Protokoll einer Manometereichung angeführt.

Zur Bestimmung des absoluten Druckes wäre noch der Barometerstand, gemessen in Höhe der oberen Quecksilberkuppe des Eichmanometers, hinzuzuzählen.

Die erreichbare Meßgenauigkeit soll im folgenden an einem Beispiel erläutert werden.

Zunächst sind einige Korrekturen an der gemessenen Quecksilbersäule anzubringen. Es sei der höchste mit der Apparatur noch zu messende Druck $H_{\max}$ zu 7165 mm Quecksilbersäule bei einer mittleren Temperatur von 20° abgelesen worden. Dies würde einem Druck von 9,70627 at entsprechen. Die Reduktion auf normale Schwere von $980,665 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$, wie sie durch internationale Abmachung festgesetzt ist, erfolgt durch Multiplikation der auf 0° bezogenen Quecksilbersäule mit dem Faktor 1,000634. Hierbei ist die Schwere von Siemensstadt gleich derjenigen von

Zahlentafel 3.

Eichung des Federmanometers Nr. 6114448. Druckangabe in Überdruck.

Man.- Angabe at	Hg- Säule mm	Temperatur		Auf 0° reduzierte Hg-Säule mm	Verbess. Man.- Angabe at	Differenz		Bemerkungen
		Einzelwerte	Mittel- werte			at	%	
9,1	7131	16; 17,3; 19; 22	18,6	7107	9,66	— 0,04	— 0,41	Manometerzeiger geht abwärts
9,0	6659	16,1; 17,2; 18; 22	18,3	6636,9	9,02	+ 0,02	+ 0,22	
8,0	5916	16; 16,8; 18,5	17,1	5897,7	8,02	+ 0,02	+ 0,25	
7,0	5178	16; 16,2; 18	16,7	5162,3	7,02	+ 0,02	+ 0,29	
6,0	4435	16; 16,2; 18	16,7	4421,6	6,01	+ 0,01	+ 0,16	
5,0	3705	15,7; 15,5	15,6	3694,5	5,02	+ 0,02	+ 0,4	
4,0	2972	16,1; 18,0	17,1	2962,8	4,03	+ 0,03	+ 0,75	
3,0	2205	17,7	17,7	2197,9	2,99	— 0,01	— 0,33	
2,0	1457	18,0	18,0	1452,3	1,97	— 0,03	— 1,5	
1,0	723	18,0	18,0	720,6	0,98	— 0,02	— 2,0	
2,0	1446	19,5	19,5	1440,9	1,96	— 0,04	— 2,0	Manometerzeiger geht aufwärts
4,0	2942	19,5	19,5	2931,5	3,99	— 0,01	— 0,25	
6,0	4417	19,6; 20; 20,5	20,0	4401	5,98	— 0,02	— 0,33	
8,0	5887	19,6; 20; 20,4	20,0	5865,7	7,98	— 0,02	— 0,25	
9,0	6628	19,8; 20; 20,2; 22,2	20,6	6603,3	8,98	— 0,02	— 0,22	

der Physikalisch-technischen Reichsanstalt gesetzt, welche im Jahre 1900 von der Normaleichungskommission¹⁾ zu $981,287 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ festgestellt worden ist. Damit wird die Quecksilbersäule zu 7143,5861 mm.

Infolge Kompressibilität des Quecksilbers ist die Säule verkürzt; sie ist mit $3,9 \cdot 10^{-6}$ für jede Atmosphäre zu multiplizieren. Damit ergibt sich eine weitere Verlängerung um 0,00176 mm auf 7143,58786 mm.

Da die Höhenlage der Meßstelle, an welcher der Druck gemessen werden soll, um 6,11 m unter der Quecksilberkuppe liegt, so ist noch die entsprechende Luftsäule in Abzug zu bringen. Die Quecksilbersäule wird damit um $6,11 \cdot 0,09 \text{ mm} = 0,5499$ verkürzt zu 7143,03796 mm.

Die elastische Dehnung des Invarstahlbandes infolge des Gegengewichtes beträgt 0,0877 mm bei der angeführten Länge $H_{\text{max}} = 7165 \text{ mm}$; die Wärmeausdehnung infolge Überschreitens der Normaltemperatur des Bandes um 2°C ist 0,02866 mm. Damit ist die Quecksilbersäule um 0,11636 mm zu kurz gemessen und muß um diesen Betrag auf 7143,15432 mm erhöht werden.

Damit wären die Korrekturen, die mit Sicherheit zu erfassen sind, berücksichtigt.

Die Fehler, welche durch Ablesen des Beobachters entstehen und in ihrer Größenordnung nur geschätzt werden können, sind folgende:

Die Einstellung des Nullpunktes vom Meßband auf die untere Quecksilberkuppe kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ mm}$ eingestellt werden, ebenso der Ableschieber an der oberen Kuppe. Der maximale Fehler wäre dann $\pm 0,2 \text{ mm}$, wenn sich beide Fehler addieren würden. Die Ablesegenauigkeit am Körner des Meßbandes beträgt $\pm 0,25 \text{ mm}$.

Die Temperaturablesung an den Thermometern ist mit einem Fehler von $\pm 0,25 \text{ mm}$ behaftet. Der Mittelwert aller Ablesungen kann also auch denselben Fehler haben. Es entspricht dieser Fehler einer Quecksilbersäule von $H_{\text{max}} \cdot t = 0,32422 \text{ mm}$. Es wird angenommen, daß der Temperatureausgleich zwischen Thermometer und Quecksilbersäule eingetreten ist.

¹⁾ Ann. Physik. IV. Folge Bd. 26, S. 838. 1908.

Damit ergibt sich eine .gesamte Ungenauigkeit infolge Ablesefehlers von $\pm 0,77422 \text{ mm} = \pm 0,0108\%$.

Bei einem geringeren Drucke, z. B. 737,4 mm gleich 1 at bei 15° C, bei welchem Ablesefehler in derselben Höhe zu gewärtigen wären, beträgt der Fehler $\pm 0,105\%$. Hierbei ist der extrem ungünstige Fall angenommen, daß sich alle Ablesefehler gleichsinnig addieren. Normalerweise wird der Fehler geringer sein, da anzunehmen ist, daß der Beobachter einmal über, das andere Mal unter dem richtigen Werte ablesen wird, und damit die Ablesefehler sich teilweise aufheben.

Zusammenfassung.

Es wird eine Eichvorrichtung für Federmanometer beschrieben, die mit Hilfe einer Quecksilbersäule Manometer bis 9,7 at Überdruck mit einer für Federmanometer ausreichenden Genauigkeit von 0,01 at zu eichen gestattet. Die erreichbare Meßgenauigkeit ist größer. An Hand eines Beispiels wird gezeigt, daß die Meßgenauigkeit nach Anbringen der rechnerisch erfaßbaren Korrekturen infolge sich summierender Ablesefehler bei 9,7 at $\pm 0,0108\%$, bei 1 at $\pm 0,105\%$ der abgelesenen Quecksilbersäule beträgt.

Beitrag zur Kenntnis des chinesischen Holzöls.

Von **Werner Nagel** und **Johannes Grüß**.

Mit 4 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium zu Siemensstadt.

Eingegangen am 8. Oktober 1925.

A. Einleitung.

1. Holzöl, Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften, Verwendungszweck.

Das chinesische Holzöl, auch Chinese Woodoil, Huile de bois, Tungöl, oder Elaeococcaöl genannt, wird aus dem Samen des in Ostasien, hauptsächlich in China und Japan vorkommenden Ölfirnisbaumes (*Aleurites cordata*, *Elaeococca vernica* und *Elaeococca verrocosa*) gewonnen. Von den Chinesen wird der Holzölbaum „ying tzu tung“, entsprechend der Form seiner Früchte (ying = Flasche), „tung tse chou“ oder „tung schu“ genannt, daher auch der Name Tungöl. Der Holzölbaum ist 20 bis 25 Fuß hoch, hat hellgrüne Blätter und rötlich-weißgefärbte kleine Blüten. Wegen der Wichtigkeit des aus seinen Früchten gewonnenen Produktes wird der Baum in China als heilig verehrt, gleichzeitig wird er auch seiner schattenspendenden Wirkung halber angepflanzt. Seinem Wachstum besonders günstig ist der lockere steinige Boden südlich des „Yang tse kiang“ und der Provinzen Hupeh, Szechuen und Hunan. Das Verbreitungsgebiet des Holzölbaums reicht bis zum 34. Grad südlicher Breite. Er wird nicht nur als Nutzpflanze angebaut, sondern dient auch als Zier- und Arzneipflanze in seinen zahlreichen Spielarten.

Zur Ölgewinnung dient die Frucht des Baumes. Nach Hefter hat sie Ähnlichkeit mit unserem Apfel. Im unreifen Zustande ist sie wie die Walnuß von einer grünen Schale umgeben, welche zur Zeit der Reife (August bis Oktober) abplatzt. Sie enthält 3 bis 5 Kerne von doppelter Haselnußgröße, welche wie diese von einer Schale umgeben sind. Der Kern dieser Nüsse enthält das Holzöl. Unreife Nüsse enthalten 5 bis 6% Öl, reife 48 bis 58%.

Nach der Ernte werden die Nüsse in primitiver Weise auf Öl verarbeitet. Sie werden getrocknet und auf eisernen Pfannen von 2 Fuß Durchmesser geröstet, bis die Schalen aufplatzen und die Samenkerne freigelegt sind. Darauf werden die Samen in abgestuften steinernen Trögen mit einer schweren Steinwalze, welche durch Handbetrieb oder durch Büffel bewegt wird, zu Mehl vermahlen. Dieses wird dann in einfachen Keilpressen aus Holz ausgepreßt. Heutzutage wird auch in China in etlichen modern eingerichteten Werken das Öl mittels hydraulischer Pressen (350 Atm.) gewonnen. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde der nach der ersten Pressung erhaltene Ölkuchen schon in früheren Zeiten mit Wasserdampf erhitzt und noch einer zweiten Pressung unterworfen. Man kann auf diese Weise noch einmal etwas Öl erhalten, welches jedoch dem Öl erster Pressung an Qualität unterlegen ist.

Das gepreßte Öl wird in Kesseln aufgefangen und zwecks Reinigung mit Wasser aufgekocht und darauf durch Tücher aus Leinwand filtriert.

Das Öl erster Pressung ist hellgelb [weißes Tungöl]; das heißgepreßte Öl ist dunkelbraun [schwarzes Tungöl]. Frischgepreßtes ist fast geruchlos, nach einigem Lagern nimmt es aber einen eigentümlichen Geruch an, der an den von ranzig gewordenen Speck oder Rauchfleisch erinnert. Das Öl zweiter Pressung ist viskoser als das zuerst erhaltene und riecht fäkalartig. Es wird hauptsächlich in China selbst verwendet. Die Chinesen streichen ihre Dschunken damit an, und zwar jährlich mindestens einmal, so daß diese im Laufe der Zeit von einem dicken Holzölfilm überzogen sind, welcher die Boote sehr gut wasserdicht hält. Der unangenehme Geruch des Holzöls soll daher kommen, daß die Nüsse in den Regenmonaten, wenn sie vor der Verarbeitung lagern, anfangen zu faulen oder aber von einer Wanzenart, welche auf ihnen lebt, und die dann mit ausgepreßt wird. Es ist bisher noch nicht gelungen, das Holzöl zu desodorisieren¹⁾. Der unangenehme Geruch und die Giftigkeit schützen mit Holzöl bestrichene Holzhäuser vor Ungeziefer, besonders vor Termiten und Ameisen. Das frische Holzöl ist nämlich giftig und kann, wenn es in den Blutkreislauf dringt, Veranlassung zu Geschwülsten geben.

Die Zusammensetzung der Nüsse und die des daraus gepreßten Öles ist sehr verschieden.

	Kernprobe I. ²⁾ %	Kernprobe II. ²⁾ %	Nußschalen. %
Wasser	3,98	6,24	14,40
Rohprotein	19,62	21,57	2,50
Rohfett	57,42	47,80	0,04
Stickstofffreie Extraktstoffe. . .	12,68	17,27	27,62
Rohfaser	2,68	3,02	50,64
Asche	3,62	4,10	4,80

Ein mit modernen Mitteln in großem Maßstabe ausgeführter Preßversuch von Hefter lieferte folgendes Resultat. Es ergaben sich:

22,36% Öl erster Pressung,
5,56% Öl zweiter Pressung,
24,08% Kuchen,
48,00% Schalen,
100,00% Samen und Schalen.

Von G. de Negri und G. Sburlati wurde der Ölgehalt der Samenkerne ohne Schalen durch Extraktion zu 53,25% ermittelt.

Die Preßrückstände werden in China ausgeglüht und der Glührückstand zur Herstellung von Tusche verwendet.

Das Holzöl, in China „yu-tsing“, „tong-yu“ oder „pai-yu“ genannt, kommt in zwei Marken in den Handel, als Hankow- und Kantonöl. Die bessere und teurere Marke ist das Kantonöl. Haupthandelsplatz in China ist Hankow, eine geringere Rolle spielt Wuchow. Haupthandelsplatz in Japan ist Hokkaido auf Jeso. Nach

¹⁾ Ulzer: Chem. Rev. über die Fett- und Harzindustrie 1901, 87.

²⁾ Jardin colonial in Nogent sur Marne.

³⁾ Notices publiées par la Direction de l'agriculture, des forêts et du commerce de l'Indochine, 1906, 136.

Deutschland kommt es über Hamburg. In China wird das Öl in mit Ölpapier ausgeschlagenen Bambuskörben, welche etwa 1 Pickul (60,5 kg) enthalten, auf den Markt gebracht. Wie man sich vorstellen kann, bringt diese Transportweise viel Verluste (bis zu 30%) mit sich. Von den Importeuren, unter welchen die Amerikaner die Hauptrolle spielen, wird das Öl in Fässern zum Versand gebracht. Die Amerikaner verwenden neuerdings Tankdampfer. 1909 belief sich der Wert des exportierten Holzöls auf 8 332 000 M. und 1910 auf 17 360 000 M.¹⁾.

Deutschlands Einfuhr an Holzöl ergibt sich aus folgender Aufstellung:

Einfuhr nach Deutschland	1913	1924	1925 Jan. — Juli
aus China	2 888 000 R.M.	5 240 000 R.M.	5 151 000 R.M.
aus anderen Ländern	20 000 R.M.	39 000 R.M.	35 000 R.M.

Aus dieser Tabelle geht das starke Anwachsen der Einfuhr in den letzten Jahren hervor, besonders auffällig im Jahre 1925.

Wie oben ausgeführt wurde, variieren die Holzölsorten in ihren rein äußerlich erkennbaren Eigenschaften, z. B. der Farbe. Diese Unterschiede treten auch in den Kennzahlen der einzelnen Sorten auf, wie die nachstehende Tabelle zeigt²⁾.

Spez. Gewicht	Erstarrungspunkt	Verseifungszahl	Jodzahl	Hehnerzahl	Brechungsindex	Beobachter
bei 15° 0,940	—	211 (?)	—	—	—	Davies und Holmes
bei 15° 0,936	frisch 2—3°, altes od. extrah. bis — 21°	155,6—172	159—161	—	—	De Negri und Sburlatti
bei 15° 0,9413 bis 0,9432	—	190,7—196,1	155,4—165,6	96,3—96,66	—	Williams
bei 15,5° 0,9343 bis 0,9385	unter 17°	194	149,7—165,7	96,0—96,4	1,503	Jenkins
—	—	194	162	—	—	Ulzer
bei 15° 0,9362	— 18°	—	—	—	—	Cloez
bei 15° 0,937	—	197	163	—	—	Zucker
0,9413—0,9439	—	190,7—191,4	154,6—154,8	—	—	Kitt
bei 15° 0,9406 bis 0,9440	frisch 2—3° alt — 18° bis — 21°	190—196 —	159—163 171	— —	$n_D^{20} = 1,520$	³⁾
bei 15° 0,9300 bis 0,9400	unter — 17°	190—197	149—176	—	$n_D^{20} = 1,506$	³⁾

Von Bedeutung wäre es, wenn es gelingen würde, charakteristische Unterschiede zwischen Hankow- und Kantonölen festzustellen. H. Wolff⁴⁾ hat 44 Hankowöle und 31 Kantonöle miteinander verglichen und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen (s. Tab. auf nächster Seite).

Wenn sich auf Grund dieser Tabelle auch keine grundlegenden Unterschiede feststellen lassen, so bietet sie doch eine einheitliche Zusammenstellung der von einem Forscher gefundenen Werte, aus denen man sehen kann, innerhalb welcher Grenzen dieselben bei reinen Holzölen schwanken können.

¹⁾ Seeligmann Zieck: Handb. d. Lack- u. Firnisind. 1914.

²⁾ E. Stock: Die Grundlagen des Lack- u. Farbenfaches. Bd. 3.

³⁾ D. Holde: Kohlenwasserstofföle und Fette. 1924.

⁴⁾ H. Wolff: Hankow und Kantonöle, Farbenztg. 30. Jg., Nr. 25. 1925.

Skizzenzahl				Vereinfugesaahl				Spez. Gew. d 20/4				Jodzahl nach Wlls				Brechungsindex bei 20° C				Gelatinierungszeit bei 320° C				Idolches nach Mc. Illhney				Farbe n. Krauth u. Weidinger				
Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		Hankow		Kanton		
Anzahl	SZ	%	Anzahl	VZ	%	Anzahl	d %	%	Anzahl	d %	%	Anzahl	n _D	%	Anzahl	n _D	%	Anzahl	Min.	%	Anzahl	L	%	Anzahl	L	%	Anzahl	Farbe	%	Anzahl	Farbe	%
17	0 39	0 26	7	16	—	3	7	3 10	4	9	13	2	4,5	3 10	4	13	2	4,5	1	2	4 5	6	—	3 4	1	2	—	7	4 18	3 4 10		
22	3 48	3 45	6	14	189 90	4	7	5 16	8	18	35	2	4,5	2 18	11	62	5	6	5 6	10	2	—	4 5	—	4 5	1	2	—	11 5 25	7 5 23		
5	6 13	6 29	10	23	190 91	5	13	36 40	14	32	66	9	1,518 19	3 10	10	66	9	1,517 18	8	18	10	5	6,5	2 6	5 6	5	11,5	2 6	14 6 32	12 6 39		
			8	17	191 92	19	43	0,939 41	12	27	70	20	1,519 20	13 42	4	70	20	1,519 20	14	32	13	3	7	1 3	6 7	32	7	6 7	8 7 21	5 7 16		
			7	16	192 93	13	30	0,941 42	3	6	74	21	1,520 21	8 25	7	74	21	1,520 21	8	18	14	29	29	7 29	7 8	32	9 29	4 8 10	4 8 13			
			3	7	193 94	—	—	0,941 42	3	7	—	—	1,521 22	2 5	—	76	—	1,521 22	3	7	10	16	36	—	8 9	27,5 11	11 36	—	—	—		
			3	7	194 95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76	—	—	3	7	10	19	16	9 10	9 10	7 5	9 10	—	—	—		
																			4	—	4	13	10 11	10 11	10 11	9 2	10 11	11 12	—	—		
																			—	—	—	4	3	11 12	11 12	9 2	11 12	11 12	—	—		

Eine besonders wichtige Eigenschaft des Holzöls tritt beim Erhitzen desselben in Erscheinung. Erwärmt man Holzöl in einer Schale, so findet über 200° ein plötzliches Gerinnen statt. Die Zeit, welche das Öl zum Gerinnen braucht, ist abhängig von der Güte und der Erhitzungstemperatur, ebenso die Beschaffenheit des Gelatinierungsproduktes. Bei niedrigeren Temperaturen ist dasselbe bei gutem Öl klebrig, bei höheren fest. Es läßt sich dann ohne weiteres mit dem Messer schneiden oder in einer Reibschale zerstoßen. Das Festwerden geht unter Wärmeentwicklung vor sich, außerdem oxydiert sich das Holzöl dabei etwas. Bei der Verarbeitung im großen kann beim Festwerden mitunter Entzündung des Produktes eintreten. Die festgewordene Masse läßt sich technisch nicht wieder verflüssigen. Sie ist ziemlich unbrauchbar wegen ihrer fast vollständigen Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln.

Diesem Umstand hatte es das Holzöl zu verdanken, daß es trotz seiner sonst hervorragenden Eigenschaften auf lacktechnischem Gebiete nur schwer in die Industrie Eingang finden konnte. In den letzten 10 bis 20 Jahren, nachdem man es langsam gelernt hatte, dieser Eigenschaft bei der Verarbeitung Rechnung zu tragen, konnte es sich in immer steigendem Maße den Markt erobern. Es ist heutzutage ein ernsthafter Konkurrent des Leinöls geworden. Man ist jetzt in der Lage, Lacke aus Holzöl herzustellen, welche jenen auf Leinölbasis in vielen Fällen überlegen sind. Durch geschicktes Kombinieren mit Leinöl lassen sich für jeden Verwendungszweck erforderliche Lacke herstellen.

Setzt man Holzöl in einer gut verschlossenen Flasche, so daß Oxydation unmöglich ist, längere Zeit (2 bis 3 Wochen) dem Tageslicht aus, so verwandelt es sich nach und nach in eine weiße kristallinische Masse. Es handelt sich in diesem Falle um einen photochemischen Prozeß, der mit dem eben skizzierten Festwerden des Holzöls durch Erhitzen nichts zu tun hat. Er wird später eingehender beschrieben werden.

Zur Herstellung von Lacken ist es nötig, das Holzöl durch Erhitzen auf bestimmte Temperaturen wie das Leinöl einzudicken. Dieses Standöl wird entweder allein oder vermischt mit Leinöl verwendet. Es werden sowohl Mischungen zu gleichen Teilen, aber auch solche mit der halben oder doppelten Menge Leinöl vorgeschlagen. Dies richtet sich ganz danach, zu welchem Zweck das Fertigprodukt verwendet werden soll.

Weiter ist die Erhitzungstemperatur bei der Standölbereitung von Bedeutung. Die Ansichten darüber sind bei den Fachleuten geteilt. Etliche halten Temperaturen von 180° für ausreichend. Andere erhitzen bis auf 200°. Es ist aber zu bedenken, daß bei einer zu hohen Erhitzungstemperatur leicht Gerinnen eintreten kann. Ebenso strittig ist die Frage, wie oft das Holzöl auf die betreffende Temperatur gebracht werden soll, um eine Fleckenbildung bei der nachherigen Verwendung zu vermeiden. E. Stock¹⁾ schlägt vor, das rohe Holzöl zuerst auf 200° zu erhitzen, dann auf 80° abkühlen zu lassen, um es dann nochmals auf 200° zu bringen. Er hält 1½ Std. für ausreichend, während welcher das Holzöl auf der oben genannten Temperatur gehalten werden soll.

Um während des Erhitzens des Holzöls ein Gelatinieren oder Gerinnen desselben zu vermeiden, sind verschiedene Verfahren patentiert worden, die dies durch Zusätze von Chemikalien verhindern wollen. Es werden Zuschläge von Schwefel, Sulfiden, Zinkstaub, Halogenen oder Naphthensäuren vorgeschlagen. Soweit wir diese Mittel nachgeprüft haben, konnten wir nur eine begrenzte Wirksamkeit jedenfalls technische Unzulänglichkeit feststellen. Vom lacktechnischen Standpunkt aus sind sie auch

¹⁾ E. Stock: Grundlagen d. Lack- u. Farbenfaches.

schon deshalb zu verwerfen, weil sie das Fertigprodukt ungünstig beeinflussen können. In der Praxis hat sich immerhin das Verfahren der Zöllnerwerke A.-G. (D.R.P. 257601) eingebürgert, welche dem Holzöl Terpene vom Siedepunkt über 170° zusetzen. Ein Verfahren, welches ganz ohne fremde Zusätze arbeitet, ist dasjenige der Firma Karl Tiedemann in Coswig-Dresden (D.R.P. 395 497). Es wird hier eine Arbeitsweise geschützt, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß das Öl in ununterbrochenem Fluß bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit auf Temperaturen, die eine Spaltung durch exotherme Prozesse ausschließen, bis nahe an die Gelatinierungsgrenze erwärmt und darauf erhalten wird. Ob sich das Verfahren in der Praxis bewährt, ist uns nicht bekannt, da es erst im Jahre 1924 patentiert ist.

Das Holzöl trocknet schneller als das Leinöl. Ein Verwendungsnachteil ist das mitunter trübe Auftrocknen frischer Anstriche. Diese Erscheinung bezeichnet man wegen des eigenartigen Aussehens als Eisblumenbildung. Man glaubte früher, daß es sich dabei um kristallinische Ausscheidungen von durch Licht chemisch verändertem Holzöl handle. Durch mikroskopische Untersuchungen wurde jedoch einwandfrei nachgewiesen, daß Runzel- oder Faltenbildungen die Ursache sind. Die Faltenbildung beim Trocknen fetter Öle tritt auf, wenn zu große Schichtdicke vorhanden ist. Dicke Leinölanstriche bilden beim Auftrocknen ebenfalls Falten. Beim Holzöl tritt diese Erscheinung schon bei dünnen Aufstrichen wegen der großen Trockenkraft des Öles ein.

Neuerdings macht man von der Eisblumenbildung der Holzölanstriche beim Auftrocknen bei den sog. Eisblumenlacken Gebrauch. Diese werden zum Anstreichen von Stativen, Rundfunkgerät und ähnlichen Gegenständen verwendet, um deren Aussehen dadurch zu verschönern.

2. Zusammensetzung des Holzöls.

Das Holzöl besteht in der Hauptsache aus dem Triglycerid der Eläostearinsäure und dem Triglycerid der Ölsäure. Nach Cloez¹⁾ enthalten die Holzölfettsäuren 72% Eläostearinsäure und 24% Ölsäure. Rathje²⁾ findet 75% Eläostearinsäure und 25% Ölsäure. Fahrion³⁾ nimmt auf Grund seiner Arbeiten das Holzöl als ein Gemisch von 86% Trieläostearin und 14% Triolein an. Er weist unter den Fettsäuren 2,5% als gesättigte vom Fp. 50° nach.

Aus dem Holzöl isolierte zuerst Cloez¹⁾ eine kristallinische Säure, die er Eläomargarinsäure nannte, und welche sich an der Luft stark oxydierte. Er gab ihr die Formel $C_{17}H_{30}O_2$. Maquenne⁴⁾ kam auf Grund seiner Arbeiten zu der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ und nannte die Säure Eläostearinsäure. Fokin⁵⁾ gelang es, aus der Eläostearinsäure durch elektrolytische Reduktion Stearinsäure zu gewinnen. Maquenne erhielt durch Permanganatoxydation aus ihr n-Valeriansäure und Azelainsäure. Dadurch war das Vorhandensein einer Doppelbindung erwiesen. Kametaka⁶⁾ gewann aus der Eläostearinsäure dieselbe Tetrabrom- und Tetraoxystearinsäure wie aus der Linolsäure. Er hielt die Säure daher für ein Isomeres der Linolsäure und gab ihr die Formel $C_{18}H_{32}O_2$. Majima⁷⁾ gelang es nach Ozonspaltung unter den Spaltprodukten n-Valeraldehyd, n-Valeriansäure, Azelainsäurehalbalddehyd und Azelainsäure nachzuweisen. Hieraus folgt, daß die Eläostearinsäure zwischen dem 5. und 6. und dem

¹⁾ Cloez: Compt. rend. **81**, 69; **82**, 501; **83**, 943.

³⁾ Fahrion: Farbenztg. 17. Jg., Nr. 47—50.

⁵⁾ J. Fokin: Russ. phys. Chem. Ges. **38**, 419.

⁶⁾ Kametaka: Journ. of the chem. soc. **83**, 1042.

²⁾ Rathje: Dissert. Kiel 1909.

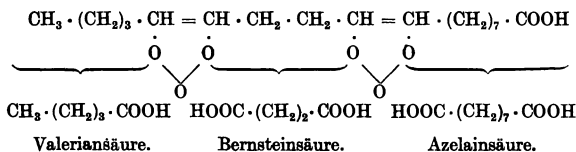
⁴⁾ Maquenne: Compt. rend. **135**, 696.

⁷⁾ Majima: Ber. **42**, 674.

9. und 10. Kohlenstoffatom eine doppelte Bindung besitzen muß. Es kommt ihr also folgende Formel zu:



und das Ozonid:

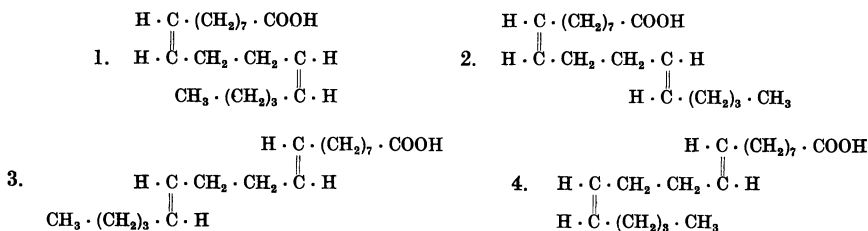


Wie man an der Formel des Ozonides sieht, wären noch unter den Spaltprodukten Bernsteinsäurehalbdehyd oder Bernsteinsäure zu erwarten gewesen. Letztere Körper konnte Majima nicht isolieren. Der Nachweis, daß sich Bernsteinsäure unter den Spaltprodukten findet, konnte von v. Schapring¹⁾ erbracht werden, so daß die Formel jetzt fest zu stehen scheint. A. Eibner²⁾ bespricht allerdings noch eine andere, aber wenig wahrscheinliche Formel.

Die aus frischem Holzöl isolierte Säure ist die α -Eläostearinsäure vom Fp. 48°. Wie schon weiter oben erwähnt wurde, verwandelt sich das Holzöl beim Stehen in einem verschlossenen Gefäß an der Sonne in eine weiße kristallinische Masse, eine Beobachtung, welche schon Cloez gemacht hatte. Dieses Produkt ist das Triglycerid der β -Eläostearinsäure. Die diesem Glycerid zugrunde liegende β -Eläostearinsäure, die also offenbar leicht aus der α -Säure entsteht, schmilzt bei 72°. Cloez hielt die β -Eläostearinsäure für ein Polymerisationsprodukt der α -Eläostearinsäure. Maquenne wies auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen das Unrichtige dieser Annahme nach und schloß auf molekulare Umlagerung ähnlich wie bei der Elaidinölsäure-Umlagerung. Normann und Fahrion bestätigten diese Beobachtungen. Die Bezeichnung α - und β -Eläostearinsäure stammt von Maquenne.

Läßt man reine α - und β -Eläostearinsäure offen an der Luft stehen, so verharzen beide Säuren, die α -Säure schon nach wenigen Stunden, die β -Säure dagegen erst nach 1 bis 2 Wochen. Dieselbe Erscheinung beobachteten A. Eibner und auch wir bei verschlossen aufbewahrten Präparaten.

Die α - und β -Säure stehen also wahrscheinlich im Verhältnis der geometrischen Isomerie zueinander. Es sind folgende 4 Isomere möglich:



Die Umwandlung der α -Eläostearinsäure in die β -Form gelingt außer durch Licht am besten durch Erhitzen über 200°, ferner auch durch Zusätze von Jod oder Schwefel

¹⁾ v. Schapring: Dissertat. Karlsruhe 1912.

²⁾ A. Eibner: Chem. Umschau 1924, H. 15/16.

nach Maquenne. Diese Umwandlung wird auch durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder beim Chlorieren der Säure mit Phosphortrichlorid erreicht. K. H. Bauer¹⁾ fand sie beim Bromieren der α -Säure. Ebenso wie die reine α -Eläostearinsäure lagert sich auch ihr Glyzerid in die β -Form um. Die Faktoren, die dies bewirken, sind dieselben. Nach Cloez lagert sich Holzöl auch in Schwefelkohlenstoff um. Maquenne und Fahrion glauben dies auf geringe im Schwefelkohlenstoff gelöste Mengen Schwefel zurückführen zu können. Die Beobachtung scheint aber zweifelhaft zu sein, da es anderen Forschern nicht gelang, ein Festwerden des Holzöls in reinem destilliertem Schwefelkohlenstoff zu beobachten.

Zur Identifizierung und zum Nachweis von Holzöl bedient man sich in erster Linie seines charakteristischen Verhaltens beim Erhitzen, und der Unlöslichkeit des Gelatinierungsproduktes in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln.

Es folgen 2 Proben der New Yorker Produktenbörse²⁾:

100 g des Öles werden in einer offenen Metallpfanne von 15 cm Durchmesser so schnell als möglich auf 280° gebracht. Die dazu erforderliche Zeit sollte stets möglichst die gleiche, nämlich 4 Minuten, sein. Dann ist das Öl auf dieser Temperatur unter fortwährendem Umrühren bis zum Festwerden zu halten und die hierzu benötigte Zeit festzustellen. Diese sollte bei reinem Öl 7½ Minuten nicht überschreiten. Nach dem Festwerden wird das noch heiße Öl aus der Pfanne gestürzt und mit einem Messer geschnitten. Reines Holzöl gibt eine helle feste Masse, die sich unter dem Messer wie trockenes Brot schneiden läßt und nicht klebt. Öl, das länger als 7,5 Min. bei obiger Arbeitsweise zum Festwerden braucht, oder das im festen Zustande dunkel gefärbt ist und klebt, sollte als unrein zurückgewiesen werden.

Nach einer anderen Probe verfährt man wie folgt: Man gibt in ein Reagenzglas von 2 cm Durchmesser und 10 cm Länge etwa 10 ccm reines Holzöl. In ein anderes ebensoviel reines Öl, das man aber bis zu 10% verfälscht. Ein Muster des zu prüfenden Öles wird in gleicher Weise behandelt und die 4 Röhren dann in ein Ölbad gebracht, dessen Temperatur 288° ist, so daß durch das Eintauchen der kalten Ölmassen die Badtemperatur auf etwa 280° sinkt. Man hält diese Temperatur genau 9 Minuten lang ein und entfernt dann die Röhren. Hierauf stößt man in dieselben mit einem Metallspatel. Reines Öl liefert einen klaren, reinen Schnitt, von gerader Linie. Öl mit 5% Verfälschung ist weicher und der Schnitt wird unregelmäßig. 10% Verfälschung machen das Öl nach dem Erhitzen in geschilderter Art sehr weich und anhaftend, während ein mit 12% oder mehr verfälschtes Holzöl meist überhaupt flüssig bleibt.

Auch auf dem Festwerden aber unter Zuhilfenahme von Zusatzmitteln beruhen folgende Untersuchungsmethoden:

Marcusson³⁾: Man löst 10 g Holzöl in 20 ccm Äther und versetzt diese Lösung mit einer solchen von 5 g Eisenchlorid in 20 ccm Äther. Holzöl gelatiniert nach kurzer Zeit, Leinöl und Tran nicht. Das gelatinierte Produkt wird mit Salzsäure behandelt, darauf säurefrei gewaschen und schließlich mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt dann ein Rückstand von etwa 7% reinem Holzöl, dem evtl. noch die Verfälschungsöle zugemischt sind. Man kann mit dieser Reaktion annähernd quantitativ das Holzöl in Gemischen bestimmen.

¹⁾ K. H. Bauer: Chem. Umschau 1922, 29.

²⁾ Seeligmann-Ziecke: Handb. d. Lack- u. Firnisind. 1914.

³⁾ Marcusson: Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 235.

Eine andere Probe ist die nach Mc. Ilhiney¹⁾. Man erhitzt 5 g des zu untersuchenden Öles mit 10 ccm Eisessig bis zur klaren Lösung und versetzt darauf mit 50 ccm einer heißen, 1,5% Jod enthaltenden Eisessiglösung. Darauf schüttelt man das Reaktionsgemisch nach $\frac{1}{2}$ Stunde dreimal mit je 50 ccm Petroläther im Scheidetrichter aus, wäscht die Petrolätherschicht mit Wasser säurefrei, mit Jodkaliumlösung jodfrei und zum Schluß wieder mit Wasser, um auch das Jodkalium zu entfernen. Der nach dem Verjagen des Petroläthers bleibende Rückstand wird im Exsikkator getrocknet und gewogen. Diejenige Menge Öl, welche löslich geblieben ist, ist gleich der Menge fremder Zusätze.

3. Besprechung von Arbeiten über Holzöl.

Die älteren Arbeiten, welche sich mit dem chinesischen Holzöl oder dem Hauptbestandteil desselben, der Eläostearinsäure, beschäftigen [Cloeze²⁾, Maquenne³⁾, Kametaka⁴⁾, Fokin⁵⁾, Majima⁶⁾ u. a.] sind hauptsächlich chemischer Natur. Sie sind in den beiden vorhergehenden Abschnitten berücksichtigt worden.

Als das Holzöl mehr Eingang in die Lackindustrie fand, begann man sich mit dem Studium der Eigenschaften, welche die Praxis interessieren, z. B. Trockenfähigkeit, Gelatinieren, Güte der Anstriche usw. zu befassen.

Von besonderem Interesse war die Fähigkeit des Holzöls zu gelatinieren. Hatte man es in diesem Falle mit einer gewöhnlichen Polymerisation zu tun, oder kamen kolloidchemische Prozesse dabei in Frage? Diese Meinungsverschiedenheiten sind auch heute noch nicht ganz gelöst, trotz der Arbeiten vieler bedeutender Chemiker.

Schon Cloeze beschreibt die Tatsache, daß das Holzöl beim Erhitzen auf Temperaturen über 200° gerinnt. Er hielt diese Eigenschaft fälschlich für eine Oxydationserscheinung. Aber er machte schon darauf aufmerksam, daß das Festwerden beim Erhitzen nichts mit dem Festwerden beim Belichten zu tun hätte.

Der erste, welcher beim Holzöl eine Polymerisation vermutete, war Jenkins⁷⁾.

Bekannter sind die Arbeiten von Kronstein⁸⁾ geworden. Er wendet seine Theorie der euthymorphen und mesomorphen Polymerisation, welche er aus dem Verhalten der Cyanursäure und des Styrols ableitet, auch auf das Holzöl an. Kronstein versteht unter euthymorpher Polymerisation eine solche, bei der ein in noch vorhandenem Monomeren, d. h. nicht polymerisierter Substanz, unlöslicher Körper entsteht, der sich sofort ausscheidet. Anders bei der mesomorphen Polymerisation. Dort entsteht zunächst ein noch lösliches Polymerisationsprodukt, welches, wenn sich eine entsprechende Menge gebildet hat, sich plötzlich mit dem noch unveränderten Rest zu einer festen Masse verbindet. Kronstein nimmt beim Holzöl mesomorphe Polymerisation an. Diese Theorie ist von verschiedenen Seiten widerlegt worden. Er bezeichnet in seiner Arbeit den Vorgang der Wiederverflüssigung von gelatinisiertem Holzöl durch Schmelzen als Depolymerisation. Wir konnten nachweisen, daß auch diese Annahme unzutreffend ist.

¹⁾ Mc Ilhiney: Journ. of ind. enigneer. chem. 4, 496.

²⁾ Cloeze: Compt. rend. 81, 69; 82, 501; 83, 943.

³⁾ Maquenne: Compt. rend. 135, 696.

⁴⁾ Kamataka: Journ. of the chem. soc. 83, 1042.

⁵⁾ Fokin: Journ. russ. phys. chem. Ges. 38, 419.

⁶⁾ Majima: Ber. 42, 674.

⁷⁾ Jenkins: Analyst 23, 113

⁸⁾ Kronstein: Ber. 45, 4150; 4153; 49, 722—32.

Eine größere Untersuchung über das Verhalten von Leinöl und Holzöl stellte Fahrion¹⁾ an. Nach Fahrion findet beim Gerinnen des Holzöls und dem Dickkochen des Leinöls Polymerisation, d. h. Aneinanderlagerung verschiedener Moleküle unter Lösung der Doppelbindungen statt. Er begründet diese Ansicht durch das Sinken der Jodzahlen. Auf Grund seiner Versuche kommt er ferner zu dem Schluß, daß das Holzöl bei gewöhnlicher Temperatur rascher antrocknet als das Leinöl, aber schwerer durchtrocknet als letzteres. Bei höherer Temperatur trocknet das Holzöl wesentlich rascher als das Leinöl. Es trocknet ferner niemals „von innen heraus“, sondern wie alle anderen Öle, von außen nach innen. Der Chemismus des Trockenprozesses ist beim Holzöl und Leinöl derselbe. Die Polymerisation trocknender Öle geht nach Fahrion durch die Verseifung nicht zurück, daher gibt die letztere ein Mittel an die Hand, zur Unterscheidung polymerisierter und oxydierter Öle. Die polymerisierten Säuren sind in Petroläther löslich, die oxydierten unlöslich. Weiter weist Fahrion in seiner Arbeit die Unhaltbarkeit der Kronsteinschen Theorie von der mesomorphen Polymerisation beim Holzöl nach.

Kitt²⁾ glaubt aus seinen Erhitzungsversuchen von Holzöl in einer offenen Schale auf eine Spaltung des Öls und gleichzeitige Bildung von Anhydriden oder Laktone aus den freigewordenen Fettsäuren schließen zu dürfen. Außerdem macht er auf ein Abnehmen des Glyceringehaltes aufmerksam. Fahrion³⁾ hält diese Erscheinungen für Folgen der Autoxydation beim Erhitzen in der offenen Schale.

Normann⁴⁾ beobachtete, daß das Holzöl auch im verschlossenen Gefäß durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht werden kann. Die durch Verseifen des geronnenen Produktes gewonnenen Fettsäuren zeigen nicht ganz das doppelte Molekulargewicht, es gelingt nicht, sie zum Kristallisieren zu bringen.

v. Schapring⁵⁾ spricht sich für die Kronsteinsche Ansicht der mesomorphen Polymerisation aus.

Schumann⁶⁾ vertritt diese Ansicht ebenfalls. Nach ihm findet beim Übergang des flüssigen Polymerisationsproduktes in das feste eine Komplexbildung ohne Molekulargewichtsveränderung statt. Schon Fahrion und nach ihm Marcusson⁷⁾ haben die Komplexbildung angezweifelt, und Marcusson besonders konnte sie durch seine Versuche widerlegen.

I. Marcusson⁷⁾ bespricht in seinen Arbeiten über die Polymerisation fester Öle das chinesische Holzöl eingehend. Er weist auf Grund vieler Versuche nach, daß im geronnenen Holzöl sich neben Oxydationsprodukten und Anhydriden unverändertes Holzöl, öliges und festes Polymerisationsprodukt befinden. Je nach den Erhitzungsbedingungen sind die Mengenverhältnisse der drei Bestandteile verschieden. Das ölige und das feste Polymerisationsprodukt sind chemisch identisch, sie verhalten sich wie ein Sol zum Gel. Die Verzögerung des Festwerdens von Holzöl beim Erhitzen durch Zusatz von Naphthensäuren, Kolophonium oder Leinöl erklärt er auf Grund seiner Theorie anders als seine Vorgänger. Er nimmt an, daß durch derartige Zusätze eine Polymerisation des Holzöls nicht verhindert wird. Die Polymerisation findet nach wie vor statt, lediglich der Übergang des im erhitzten Öl vorhandenen Sols in das Gel wird verhindert.

¹⁾ Fahrion: Farbenztg. 17. Jg., Nr. 47—50.

²⁾ Kitt: Chem. Revue 12, 241.

³⁾ Fahrion: Farbenztg. 17. Jg., Nr. 47—50.

⁴⁾ Normann: Chem.-Ztg. 31, 188 u. 211.

⁵⁾ v. Schapring: Inaug.-Diss. Karlsruhe 1912.

⁶⁾ Schumann: Journ. of ind. a. engineer. chem. 8, 5.

⁷⁾ I. Marcusson: Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 231—33, 234—35; 38, 780—82.

Das Polymerisationsprodukt stellt sich Marcusson als ein dimeres Eläostearinsäuretriglycerid vor. Ferner weist er auf den Unterschied zwischen gewöhnlicher Polymerisation und intramolekularer Polymerisation (Polymerisation innerhalb desselben Glyceridmoleküls) hin. Er kommt zu der Annahme eines dimeren Polymerisationsproduktes auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen der durch Verseifen aus den Polymerisationsprodukten gewonnenen Fettsäuren. Er steht mit diesen Untersuchungsergebnissen im Gegensatz zu H. Wolff¹⁾, welcher die Bildung von dimeren Polymerisationsprodukten bestreitet.

Dieser Forscher beschäftigt sich ebenfalls eingehend mit den Erscheinungen, welche beim Erhitzen des Holzöls auftreten. Auf Grund seiner Versuche wies er ebenfalls die Unhaltbarkeit der Kronsteinschen Theorie nach. Durch Lösungsversuche mit gelatiniertem Holzöl stellte er fest, daß dieses durchaus nicht in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Er kam zu dem Resultat, daß sich beim Erhitzen von Holzöl ein Umwandlungsprodukt vorläufig noch unbekannter Natur bildet, dem es eigentümlich ist, sich in einem Überschuß von Öl (Holzöl oder Leinöl) zu lösen. Diese Lösung ist bei einer gewissen Anreicherung bei bestimmten Temperaturen fest bzw. gelatineförmig. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen, die für niedrige Molekülgrößen sprachen, glaubt er neuerdings annehmen zu dürfen, daß die Reaktion beim Erhitzen keine Polymerisation ist, sondern eine rein kolloidchemische Aggregation, daß also eine solche Erhöhung des Molekulargewichts, wie sie einer Polymerisation entsprach, auch gar nicht zu erwarten war. Das auch von ihm beobachtete Abnehmen der Bromzahl beim Erhitzen sucht er durch kolloidchemische Veränderungen zu erklären, ähnlich den Veränderungen, welche der Schellack bei der Behandlung mit Salzsäure²⁾ erleidet, die ebenso offenkundig sind und doch nur durch innere kolloidchemische Modifikationsänderungen erklärt werden können. Als Stütze für seine Ansicht sucht H. Wolff die Arbeiten von Bauer und Hugel³⁾ heranzuziehen. Aber auch diese Forscher haben bei ihren Arbeiten höhere Molekulargewichte gefunden und glauben die Werte von H. Wolff durch Desaggregation erklären zu dürfen.

Ebenfalls haben Grün und Wittka⁴⁾ bei ihren Arbeiten nach der Methode von Rast annähernd doppelte Molekulargewichte der freien Fettsäuren aus den Polymerisationsprodukten gefunden. H. Wolff glaubt diese auf die doppelten Konzentrationen zurückführen zu können.

Aber letzthin hat auch Marcusson⁵⁾ in einer Arbeit wieder Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt und kommt entgegen den Wolffschen Versuchen zu doppelten Molekulargewichten, der den Polymerisationsprodukten zugrunde liegenden freien Säuren.

Eibner⁶⁾, Merz und Munzert behandeln hauptsächlich die Trockenvorgänge des Holzöles neben etlichen rein chemischen Untersuchungen über die α - und β -Eläostearinsäure. Das durch Belichten festgewordene Holzöl wird durch Analyse einwandfrei als das β -Trieläostearin charakterisiert. Weiter wird das Isomerieverhältnis von α - und β -Eläostearinsäure erläutert und die Elaidinierung der Eläostearinsäure durch Salpetersäure beschrieben.

¹⁾ H. Wolff: *Farbenztg.* **18**, 1171—73; **30**, 1263, 1383; *Zeitschr. f. angew. Chem.* **37**, 729—32.

²⁾ Harries u. Nagel: *Kolloid.-Z.* **1923**, 247.

³⁾ Bauer u. Hugel: *Chem. Umschau* **1925**, 15.

⁴⁾ Grün u. Wittka: *Zeitschr. f. dtsch. Öl- u. Fettind.* **1924**, 375.

⁵⁾ Marcusson: *Zeitschr. f. angew. Chem.* **38**, 780—82.

⁶⁾ Eibner: *Chem. Umschau* **31**, 69—82.

K. H. Bauer¹⁾ und K. Herberts berichten über Untersuchungen von Eläostearinsäuremethylester und Eläostearinsäureanhydrid. Durch methylalkoholische Schwefelsäure erhalten sie aus α -Eläostearinsäure β -Eläostearinsäuremethylester, während bei der Herstellung des Anhydrides aus α -Eläostearinsäure und Essigsäureanhydrid α -Eläostearinsäureanhydrid entsteht.

B. Untersuchungen über Holzöl, einige Salze und Derivate der α - und β -Eläostearinsäure.

Wir knüpften an die rein chemischen Arbeiten an, um auf dieser Grundlage einen Beitrag zunächst zur Klärung des Gerinnungsvorganges zu geben.

1. Darstellung von α - und β -Eläostearinsäure.

Eläostearinsäure: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$, Mol.-Gew. 280,26, Jodzahl (theoret.) 181,1, Verseifungszahl (theoret.) 200,2, α -Säure Fp. 48°C , β -Säure Fp. 72°C .

Zur Darstellung der reinen α -Eläostearinsäure wurden 880 g chinesisches Holzöl mit einer Lösung von 170 g Ätzkali in 400 ccm Wasser und 400 ccm Methylalkohol versetzt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung unter häufigem Umschwenken erwärmt, und die noch warme Lösung in einen Scheidetrichter gefüllt. Läßt man abkühlen, so erstarrt die ganze Masse zu einem festen Brei. Die warme Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, abgekühlt und ausgeäthert. Nach dem Auswaschen und Verdampfen des Äthers erhielt man eine schwach braungefärbte kristallinische Masse, welche aus möglichst wenig Methylalkohol oder Äthylalkohol solange umkristallisiert wurde, bis sie farblos war und den richtigen Fp. 48°C und die Jodzahl 180 bis 181 hatte. Eine Verwendung von Tierkohle beim Umkristallisieren hat sich als zwecklos erwiesen. Aus den Mutterlaugen kann man noch eine weitere Menge Säure gewinnen, welche aber schwieriger zu reinigen ist. Die reine α -Säure stellt eine schneeweiße, in großen Blättern oder Schuppen kristallisierende Masse dar, welche an der Luft innerhalb weniger Stunden verharzt. Selbst in luftdicht verschlossenen braunen Glasflaschen ist sie nur kurze Zeit haltbar. Besser läßt sie sich im Hochvakuumexsikkator aufbewahren.

Die β -Eläostearinsäure läßt sich ebenfalls aus dem Holzöl gewinnen, nur ist vorherige Umlagerung in das β -Eläostearinsäuretriglycerid erforderlich. Zu diesem Zweck füllt man Flaschen von nicht zu großem Volumen (200 bis 300 ccm) mit Holzöl und verschließt sie luftdicht. Nachdem man die Flaschen 2 bis 3 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt hat, ist der Inhalt zu einer weißen kristallinischen Masse, eben dem β -Eläostearinsäuretriglycerid erstarrt. Durch Verseifen des letzteren und mehrmaliges Umkristallisieren der freien Säure aus Alkohol erhält man die β -Eläostearinsäure vom Fp. 72°C in kleinen weißen Blättchen, welche im Gegensatz zur α -Eläostearinsäure tagelang an der Luft aufbewahrt werden können, ohne zu verharzen. Nach etwa einer Woche verharzt aber auch sie an der Luft. In einer verschlossenen Flasche dagegen kann sie monatelang aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern. Die α - und β -Eläostearinsäure sind auch schon an ihrer Kristallform voneinander zu unterscheiden. Ebenso ist ihre Löslichkeit in Methylalkohol verschieden. Die α -Säure ist leicht und die β -Säure wesentlich schwerer darin löslich.

¹⁾ K. H. Bauer: Chem. Umschau **29**, 229.

2. Kaliumsalz der α -Eläostearinsäure.

Kalium- α -Eläostearat $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOK}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{K}$,
Mol.-Gew. 318,36 = 12,28% Kalium.

Reine α -Eläostearinsäure wurde in der berechneten Menge n-Kalilauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Abkühlen entstand sofort ein dicker weißer Brei, der sich sehr schlecht filtrieren ließ. Aus diesem Grunde wurde die ganze Menge noch einmal unter Zusatz von destilliertem Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Das Reaktionsprodukt kühlte sich über Nacht langsam ab. Das Kaliumsalz hatte sich dann in schönen glänzenden Blättchen abgeschieden, welche sich leicht absaugen ließen. Um das Salz möglichst rein zu erhalten, wurde es noch einmal in Wasser gelöst und durch Abkühlen mit Eis und Reiben mit einem Glasstab als feinkörniges Pulver abgeschieden. Es ließ sich auch in dieser Form sehr gut absaugen und lieferte nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein schneeweißes Pulver, welches beim Reiben in einer Reibschale wie Kartoffelstärke knirschte. Zur Analyse wurde das Produkt in der Trockenpistole getrocknet. Die Substanz enthielt nur noch Spuren von Feuchtigkeit, so daß daraus nicht auf Kristallwasser geschlossen werden konnte.

0,2122 g Substanz gaben 0,0574 g K_2SO_4 . Gef.: 12,15% K ber.: 12,28 K.

Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus dem Kaliumsalz α -Eläostearinsäure isoliert, wir hatten also das Kaliumsalz dieser Säure vorliegen. Hebt man das Kaliumsalz längere Zeit luftdicht verschlossen, aber dem Licht ausgesetzt auf, so erhält man mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure daraus nicht mehr α -Eläostearinsäure, sondern die β -Säure. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich, wenn man es längere Zeit an der Luft liegen läßt, unter Gelbfärbung und Auftreten eines ranzigen Geruches.

R. S. Morrell¹⁾ beschreibt ein Kaliumsalz derselben Zusammensetzung, welches er mit Hilfe von alkoholischem Kali herstellt. Er gibt an, daß es beim Umkristallisieren aus Wasser in das Salz $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{K}$ übergeht. Eine Beobachtung, welche wir nicht an unserem aus Wasser umkristallisierten Salz machen konnten. Daß, wie er ferner angibt, das normale Salz auch beim Erhitzen über 230° nicht schmilzt, können wir bestätigen.

3. Natriumsalz der α -Eläostearinsäure.

Natrium- α -Eläostearat $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COONa}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot \text{Na}$,
Mol.-Gew. 302,26 = 7,60% Natrium.

Es wurde versucht, das Natriumsalz ebenso wie das Kaliumsalz durch Lösen von reiner α -Eläostearinsäure in der berechneten Menge n-Natronlauge herzustellen. Aber auch beim langsamen Abkühlen schied sich das Natriumsalz als Gallerte ab.

Bessere Ergebnisse wurden nach folgender Methode erzielt. Reine α -Eläostearinsäure wurde in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol versetzt. Bei dieser Versuchsanordnung schied sich das Salz kristallinisch ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde es noch einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Beim Abkühlen mit Eis wurde es als schneeweiße, körnige Masse erhalten. Das Natriumsalz ist ebenso wie das Kaliumsalz kristallwasserfrei.

¹⁾ R. S. Morrell: Journ. of the chem. soc. **101**, 2082.

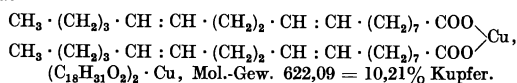
0,2015 g Substanz gaben 0,0469 g Na_2SO_4 gef.: 7,53% Na ber.: 7,60% Na.

0,3022 g Substanz gaben 0,0706 g Na_2SO_4 gef.: 7,56% Na;

Das Natriumsalz ist viel unbeständiger als das Kaliumsalz. Es färbt sich schon in wenigen Minuten an der Luft gelb. Es ist in Wasser bedeutend löslicher als das Kaliumsalz. Methylalkohol und Äthylalkohol nehmen es ebenfalls leicht auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen ist es bis 200° beständig. Darüber tritt Braunfärbung ein.

4. Kupfersalz der α -Eläostearinsäure.

Kupfer- α -Eläostearat



Versetzt man eine neutralisierte wässrige Lösung von Kalium- α -Eläostearat (hergestellt durch Lösen von reiner α -Eläostearinsäure in der berechneten Menge n-Kalilauge) mit einer wässrigen Kupferacetatlösung, so erhält man ein grünes amorphes Pulver, welche sich nicht in den kristallisierten Zustand überführen läßt. Das so hergestellte Kupfersalz ist löslich in Alkohol, Essigester, Amylacetat, Chloroform, leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, unlöslich oder fast unlöslich in Methylalkohol, Azeton, Äther, Benzin und Glycerin.

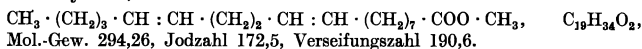
Um ein kristallinisches Kupfersalz zu erhalten, wurde reine α -Eläostearinsäure in der zehnfachen Menge absoluten Äthylalkohols gelöst und darauf diese Lösung mit mehr als der berechneten Menge Kupferkarbonat mehrere Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Darauf wurde die heiße Lösung so schnell wie möglich sorgfältig von noch unverändertem Kupferkarbonat abgesaugt. Beim Abkühlen und Reiben des grün gefärbten Filtrates fiel ein mikrokristallines gelbgrünes Pulver aus. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde sie noch einmal aus Alkohol umkristallisiert und in der Trockenpistole gewichtskonstant gemacht. Das Kupfersalz enthält keinen Kristallalkohol.

0,2073 g Substanz gaben 0,0264 g CuO gef. 10,17% Cu ber. 10,21% Cu.

Es schmilzt unter 100° und ist unbeständig an der Luft. Setzt man es längere Zeit der Einwirkung der Luft aus, so geht die gelbgrüne Farbe in blaugrün über. Es bäckt zusammen und nimmt einen ranzigen Geruch wie auch das Kalium- und das Natriumsalz an. Verschlössen läßt es sich monatelang unzersetzt aufbewahren.

5. Methylester der α -Eläostearinsäure.

α -Eläostearinsäuremethylester,



α -Eläostearinsäuremethylester wurde nach folgenden Methoden von uns gewonnen.

Reine α -Eläostearinsäure wird in Äther gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Diazomethanolösung unter starker Eiskühlung versetzt. Sofort beim Zusammen gießen der beiden Lösungen tritt starke Stickstoffentwicklung auf. Nach deren Beendigung destilliert man den Äther im Vakuum unter Durchleiten von Kohlensäure bei einer Temperatur von 5°C vollständig ab. Man erhält dann ein wenig gelbgefärbtes, dünnflüssiges und geruchloses Öl. Verseift man dieses Produkt, so erhält man reine α -Eläostearinsäure vom Fp. 48°C .

Jodzahl, gef. 168 ber. 172,5

0,9244 g Substanz verbrauchten 6,26 ccm n/2-KOH,

1,3876 g Substanz verbrauchten 9,44 ccm n/2-KOH.

Verseifungszahl, gef. 189,9 190,9 ber. 190,6.

Es empfiehlt sich, bei der Darstellung bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Als wir bei einer Temperatur von 30 bis 40° arbeiteten, d. h. den Äther auf dem Wasserbad abdestillierten, lieferte der so erhaltene Ester nach dem Verseifen eine Säure, welche von 48° an sinterte und erst bei 60° schmolz, also eine Säure, welche zum Teil aus β -Eläostearinsäure bestand. Es muß demnach bei dieser an und für sich niedrigen Temperatur schon eine teilweise Umlagerung stattgefunden haben.

Die zweite Methode, α -Eläostearinsäuremethylester darzustellen, kann man anwenden, wenn es nicht auf ein absolut reines Produkt ankommt. Rohes Holzöl wird zu diesem Zwecke mit n/1-methylalkoholischem Kali im Scheidetrichter gehörig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit setzt sich dann das Alkali wieder oben ab. Bei wiederholtem Durchschütteln tritt jedoch Emulsion ein. Nach etwa 10 Minuten scheidet sich dann am Boden des Scheidetrichters eine dunkelbraune klare Flüssigkeit aus. Man läßt noch etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde stehen, bis eine scharfe Trennungslinie zwischen den beiden Schichten entsteht. Nachdem man die untere Schicht, welche in der Hauptsache aus methylalkoholischem Kali besteht, abgezogen hat, wird mit Eiswasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das Auswaschen mit Wasser läßt sich bequemer dadurch gestalten, daß man, nachdem der methylalkoholische Extrakt abgezogen ist, das extrahierte Holzöl in Äther löst und die ätherische Lösung neutral wäscht. Läßt man den Äther fort, so treten mitunter Emulsionen auf, welche sich nur schwer trennen lassen und das Neutralwaschen sehr erschweren. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man ein dünnflüssiges, hellgelbes Öl, welches beim Verseifen reine α -Eläostearinsäure vom Fp. 48° C liefert. Das so erhaltene Produkt hatte folgende Konstanten:

1. Jodzahl: gef. 154,2 154,6 ber.: 172,5.

2. Säurezahl:

2,0022 g Substanz verbrauchten 0,10 ccm n/2-KOH, Säurezahl: 1,39,

3,2258 g Substanz verbrauchten 0,16 ccm n/2-KOH, Säurezahl: 1,36.

3. Verseifungszahl:

2,9528 g Substanz verbrauchten 20 ccm n/2-KOH, Verseifungszahl: 190,0,

4,7406 g Substanz verbrauchten 32 ccm n/2-KOH, Verseifungszahl: 189,4.

Der Versuch wurde eigentlich unternommen, um Holzöl vollkommen säurefrei zu waschen. Wir waren anfangs geneigt, das extrahierte Holzöl für ein vorwiegend aus α -Trieläostearin bestehendes Produkt zu halten. Bei der näheren Untersuchung zeigten sich aber derartig auffallende Unterschiede gegenüber dem Holzöl, daß man sie nicht durch die wenigen Prozente entfernte freie Säure erklären konnte. Da es sich aber um eine Substanz handelte, die jedenfalls geringe Mengen von Verunreinigungen enthielt, und somit der Molekulargewichtsbestimmung, die sonst wohl entscheidend gewesen wäre, die durchschlagende Beweiskraft fehlte, wurde das Produkt im Vergleich mit Holzöl genau untersucht.

Reines Holzöl gelatiniert beim Erhitzen auf 300° schon nach wenigen Minuten. Das extrahierte Holzöl läßt sich dagegen stundenlang auf diese Temperatur erhitzen,

ohne zu gelatinieren. Setzte man aber zu dem extrahierten Holzöl Glycerin und erhitzte dann auf 300°, so gelang es, das Produkt wieder zum Gelatinieren zu bringen.

	Temperatur	Zeit	Bemerkungen
Extrahiertes Holzöl + 10,96% Glycerin	300° C	1 Std. 30 Min.	Zu Beginn starkes Sieden. Nach 1 Std. 30 Min. gelatin.
Extrahiertes Holzöl + 5,44% Glycerin	300° C	7 Std.	Schwaches Sieden, nach 7 Std. dickflüssig und dunkelbraun.

Ebenso verhält sich aber der Methylester der α - und β -Eläostearinsäure. Dieser neigt nicht dazu, beim Erhitzen zu gelatinieren. Setzt man aber Glycerin hinzu, so findet bei der hohen Temperatur von 300° eine Umesterung statt, es bildet sich wieder Glycerinester und Methylalkohol wird frei, welcher zu Anfang des Erhitzens sich unter stürmischem Sieden verflüchtigt. Der so entstehende Glycerinester gelatiniert natürlich wieder. Interessant ist auch, daß mindestens 10% Glycerin nötig sind. Mit 5% geht die Reaktion nicht. Rechnet man nach, so findet man, daß 10% Glycerin beinahe theoretisch der Menge Glycerin entsprechen, welche zu der Umesterung nötig ist.

Weiter ist das Verhalten des Holzöls und des extrahierten Holzöls bei der Destillation von Wichtigkeit. Gewöhnliches Holzöl hat die Destillationszahl 0, d. h. es läßt sich überhaupt nichts abdestillieren, es gelatiniert sofort, während das extrahierte Holzöl eine Destillationszahl 93,5 hat; sogar bei gewöhnlichem Druck läßt es sich bis zu 70% überdestillieren.

Verlauf der Vakuumdestillation bei extrahiertem Holzöl.

	Temperatur	Destillat in g	Destillat in %	Jodzahl	Säurezahl	Bemerkungen
Ausgangsmaterial .	—	—	—	154	1,39	gelbbraun
Fraktion I . . .	Kp. $\begin{cases} 214^\circ \\ 17 \text{ mm} \end{cases}$	79	39,5	135	0,324	gelblich
Fraktion II . . .	Kp. $\begin{cases} 214-17^\circ \\ 17 \text{ mm} \end{cases}$	69	34,5	135	0,947	gelblich
Fraktion III . . .	Kp. $\begin{cases} 217-95^\circ \\ 17 \text{ mm} \end{cases}$	39	19,5	138	2,48	gelb
Summa	—	187	93,5	—	—	—
Rückstand . . .	—	13	6,5	115	0,152	dunkelbraun dickflüssig

Die Hauptmenge läßt sich bei 214—17 und 17 mm Hg destillieren. Für reinen α -Eläostearinsäuremethylester wurde der Kochpunkt bei 214° und 12 mm Hg ermittelt.

Bedeutend sind ebenfalls die Unterschiede in der Viskosität von Holzöl und extrahiertem Holzöl (also α -Eläostearinsäuremethylester).

$$\begin{aligned} \text{Reines Holzöl} & [\eta]_{25^\circ}^0 = 2,019, \\ \text{Extrahiertes Holzöl} & [\eta]_{25^\circ}^0 = 0,109. \end{aligned}$$

Reines Holzöl hat also eine etwa 18 mal größere absolute Zähigkeit als dasselbe mit methylalkoholischem Kali extrahierte Holzöl.

Wichtiger ist das Ergebnis der Zeiselschen Methoxylbestimmung. Wäre das mit methylalkoholischem Kali extrahierte Holzöl reines α -Trieläostearin, so müßte

man auf 1 Molekül Glycerin 1 Molekül AgJ erhalten. Das Glycerin wird hierbei in Isopropyljodid umgewandelt.

Hat man es dagegen mit Methylester zu tun, so erhält man auf jedes Molekül Eläostearinsäure 1 Molekül AgJ, also die dreifache Menge, als beim Trieläostearin, wo auf 3 Moleküle Eläostearinsäure nur 1 Molekül AgJ kommt.

0,2818 g Substanz lieferten 0,2122 g AgJ.

gef.: 9,26 % ($O \cdot CH_3$) ber.: 10,53 % ($O \cdot CH_3$) für Methylester.

ber.: g AgJ für Methylester	0,2248	} gef. 0,2122 g AgJ.
Trieläostearin	0,1867	
Dieläostearin	0,1073	
Monoeläostearin	0,0752	

Man sieht aus dieser Rechnung ohne weiteres, daß nur Methylester in Frage kommt.

Um noch einen direkten Beweis zu erbringen, haben wir den Methylalkohol direkt in dem extrahierten Holzöl nachgewiesen.

Zu diesem Zweck wurden 200 g extrahiertes Holzöl durch Kochen unter Rückfluß mit 700 ccm wässriger n-Kalilauge verseift. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau angesäuert, und die abgeschiedenen Fettsäuren abfiltriert. Das Filtrat wurde darauf mit einer 8-Kugelkolonne destilliert und die ersten 30 ccm aufgefangen.

Der Nachweis für Methylalkohol in dem Destillat wurde folgendermaßen geführt. Eine oxydierte glühende Kupferspirale wurde mehrmals in das Destillat eingetaucht. Es fand jedesmal Reduktion zu blankem Kupfer statt. Darauf wurde in einem Reagenzglase etwas von dem mit der Kupferspirale behandelten Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet und einige Tropfen einer wässrigen $\frac{1}{2}$ proz. Resorzinlösung hinzugegeben. Es trat deutliche Rotfärbung ein.

Wir halten durch die angeführten Versuche den Beweis für erbracht, daß bei der Behandlung von Holzöl mit methylalkoholischem Kali in der Kälte eine Umesterung des α -Trieläostearins in den α -Eläostearinsäuremethylester stattfindet.

Eläostearinsäuremethylester beschreibt ebenfalls R. S. Morrell¹⁾, welcher ihn durch Einwirkung von Natriummethylat auf erhitztes und auch auf rohes Holzöl darstellt.

Die Angabe von R. S. Morrell, daß bei der Destillation von α -Eläostearinsäuremethylester dieser dabei in β -Eläostearinsäuremethylester übergeht, können wir ebenfalls bestätigen.

Eine Probe des α -Eläostearinsäuremethylesters wurde im Vakuum bei 240° und 12 mm Hg destilliert. Das Destillat wurde darauf kalt verseift. Nach dem Umkristallisieren schmolzen die erhaltenen Säuren bei 70 bis 71°. Die α -Eläostearinsäure war also in die β -Form übergegangen.

Ebenso hat methylalkoholische Salzsäure umlagernde Wirkung auf α -Eläostearinsäuremethylester.

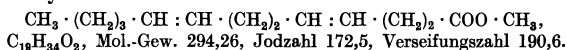
Reiner α -Eläostearinsäuremethylester wurde in 3proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde im Vakuum abdestilliert, der Destillationsrückstand kalt verseift und auf Säure aufgearbeitet. Der die isolierte Säure enthaltende ätherische Extrakt wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter Durchleiten von Kohlensäure im Vakuum eingengt. Beim Umkristallisieren

¹⁾ R. S. Morrell: Soc. of chem. ind. 37 (1) S. 181—182.

erhielt man zuerst eine Säure, welche bei 48° schmolz, also aus reiner α -Eläostearinsäure bestand. Beim vorsichtigen Einengen der Mutterlaugen erhielt man eine zweite Fraktion, welche bei 66° schmolz, also größtenteils aus β -Eläostearinsäure bestand.

6. Methylester der β -Eläostearinsäure.

β -Eläostearinsäuremethylester:



Die einfachste Methode, β -Eläostearinsäuremethylester darzustellen, besteht darin, reinen α -Eläostearinsäuremethylester zu destillieren.

K. H. Bauer und K. Herberts¹⁾ erhielten β -Eläostearinsäuremethylester beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung von α -Eläostearinsäure mit wenig Schwefelsäure.

Wir verfahren zur Darstellung folgendermaßen. Reine α -Eläostearinsäure wurde in der 5- bis 10fachen Menge 3proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst. Schon nach etwa 5 Minuten tritt plötzlich Trübung der anfangs klaren Lösung ein und der Methylester beginnt sich in Tröpfchen abzuscheiden. Um die Reaktion vollständig zu machen, wurde 24 Stunden stehen gelassen. Man kann dann sofort den Ester, welcher sich als Öl abgesetzt hat, im Scheidetrichter abziehen. In der methylalkoholischen Salzsäure befinden sich nur noch geringe Mengen Ester. Der Ester wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit eiskalter Kaliumbikarbonatlösung neutralisiert und darauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers erhält man den Methylester als dünnes, hellgelbes geruchloses Öl, in 98% Ausbeute. Der Ester wurde sofort im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging ohne Zersetzung bei 207° und 12 mm Hg über.

Die Verseifungszahl wurde mit $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Kalilauge bestimmt und daraus das Äquivalentgewicht berechnet:

gef.: 292,9; 292,3. ber.: 294,26.

Der so hergestellte Methylester lieferte bei der Verseifung β -Eläostearinsäure vom Fp. 72° C. Um erneut festzustellen, ob die Umlagerung der α -Eläostearinsäure erst während der Destillation des Esters oder schon bei der Darstellung stattgefunden hatte, wurde auch eine Probe des nicht destillierten Esters verseift. Die dabei erhaltene Säure schmolz ebenfalls bei 71 bis 72°, war also auch β -Eläostearinsäure. Der Ester, welchen wir bei der Einwirkung von 3proz. methylalkoholischer Salzsäure auf reine α -Eläostearinsäure erhalten, ist also β -Eläostearinsäuremethylester. Die Umlagerung der α -Eläostearinsäure in die β -Eläostearinsäure wird demnach schon durch methylalkoholische Salzsäure bewirkt.

Um festzustellen, ob die Salzsäure direkt auf die α -Säure umlagernd einwirkt, oder ob sich zuerst α -Ester bildet, und dieser dann in β -Ester umgewandelt wird, wurde folgender Versuch angestellt.

Reine α -Eläostearinsäure wurde in 25proz. ätherischer Salzsäure gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde der Äther vollständig im Kohlensäurestrom in der Kälte abgetrieben, der Rückstand wiederum mit Äther aufgenommen und um die Salzsäure vollständig zu vertreiben, mit Wasser, dem einige Tropfen Alkali zugefügt waren, gewaschen. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom im Vakuum abgedampft. Der Rückstand lieferte nach dem Abkühlen mit Eis eine braune, schmierige

¹⁾ K. H. Bauer u. K. Herberts: Chem. Umschau **29**, 229.

kristallinische Masse. Durch Absaugen ließ sich eine geringe Menge eines braunen dicken Öles gewinnen, welches beim Erwärmen im Vakuum Salzsäure abspaltete. Es stellt wahrscheinlich ein Salzsäureadditionsprodukt der Eläostearinsäure dar. Die Kristalle lieferten nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol eine Säure, vom Fp. 60° , also ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen α - und β -Eläostearinsäure.

Wir schließen aus dem Versuch, daß die Salzsäure schon auf die α -Eläostearinsäure umlagernd einwirkt.

Bei der Vakuumdestillation des β -Eläostearinsäuremethylesters wurde beobachtet, daß der Destillationsrückstand zum Teil aus Unverseifbarem bestand.

30 g des bei der Vakuumdestillation des β -Eläostearinsäuremethylesters hinterbliebenen, dickflüssigen, braunen Rückstandes (Jodzahl 113,2), wurden mit etwas mehr als der zur Verseifung nötigen Menge alkoholischen Kalis gekocht. Nach zweistündigem Kochen erhielt man eine braune klare Lösung, während am Boden des Kolbens sich ein dickes Öl abgesetzt hatte. Dieses wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man 18 g von der Jodzahl 109,3.

Die nach der Ätherextraktion des Unverseifbaren erhaltene braune klare Seifenlösung wurde auf Säure verarbeitet. Man erhielt 12 g eines dicken braunen Öles von der Jodzahl 120 und vom Äquivalentgewicht 293,7 und 293,0, welches durch Titration mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischem Kali ermittelt wurde. Der Destillationsrückstand besteht demnach aus 60% Unverseifbarem und 40% Verseifbarem.

Wir haben versucht, ob wir die Bildung des Unverseifbaren auch durch Blasen mit Luft bei β -Eläostearinsäuremethylester erreichen könnten. Zu diesem Zwecke haben wir destillierten Methylester auf 170 bis 180° erhitzt und dabei 8 Stunden mit Luft geblasen. An dem so behandelten Produkt war rein äußerlich keine Veränderung zu bemerken, was Färbung und Viskosität anbelangt. Daß aber eine Veränderung stattgefunden haben muß, zeigen die Konstanten, besonders die Jodzahl. Der geblasene Methylester hatte die Jodzahl 115,5. Nach der Verseifung mit alkoholischem Kali erhielt man ein dickes braunes Öl, in welchem sich nach tagelangem Stehen unter Verschuß einige Kristalle abschieden.

Das bei der Verseifung des geblasenen Esters erhaltene Produkt hatte die Jodzahl 120. Titration mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischem Kali ergab das Äquivalentgewicht 292,5 und 292,1.

Der geblasene und erhitzte Ester wurde nun im Vakuum bei 12 mm Hg destilliert und dabei in ein Destillat von Kp. 192 bis 215° und einen Destillationsrückstand zerlegt.

Das Destillat war ein dünnflüssiges, gelbgrünes, klares Öl von der Jodzahl 105,2. Es hatte das auffallend niedrige Äquivalentgewicht 139,5.

Durch Verseifung erhielt man aus ihm ein dünnflüssiges braunes Öl von der Jodzahl 107,1 und dem Äquivalentgewicht 290,7 und 289,9.

Der Destillationsrückstand stellte ein braunes dickes Öl von der Jodzahl 95,2 dar. Er ließ sich glatt mit alkoholischem Kali verseifen. Das dabei entstandene Produkt ein dickes, fast festes braunes Öl, hatte die Jodzahl 100,6 und das Äquivalentgewicht 311,9 und 311,5 ermittelt durch Titration. Die Untersuchung des Destillationsrückstandes nach Spitz und Hönig auf Unverseifbares ergab die Abwesenheit unverseifbarer Bestandteile.

Es liegt also wohl ein Crackprozeß vor, der je nach der Überhitzungstemperatur zu unverseifbaren Molekülbruchstücken führt oder nicht.

7. β -Eläostearinsäurehydrazid. β -Eläostearinsäurehydrazid:
$$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2, \quad \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{ON}_2, \quad \text{Mol.-Gew. } 294,32$$

$$= 9,52\% \text{ Stickstoff, Fp. } 128-29^\circ \text{ C.}$$

20 g β -Eläostearinsäuremethylester wurden mit 5,5 g Hydrazinhydrat (1,5fache Menge) 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Hydrazinhydrat wurde im Vakuum verjagt. Man erhielt 20 g einer weißen, festen, kristallinen Masse, welche durch dreimaliges Umkristallisieren aus der 10fachen Menge kochenden Alkohols gereinigt wurde. 95% Ausbeute. Die so gereinigte Substanz kristallisierte in Blättchen, sah schneeweiß aus und war völlig geruchlos. Sie schmolz nach vorherigem Sintern bei 128 bis 129°. Eine Probe des Hydrazids blieb eine Woche offen an der Luft liegen. Die Substanz war völlig unverändert geblieben, es trat kein Geruch auf, sie war nicht verharzt und der Schmelzpunkt war derselbe.

0,1963 g Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff.

gef.: 9,48% N. ber.: 9,52% N.

8. β -Eläostearinsäureamid. β -Eläostearinsäureamid:
$$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2,$$

$$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{ON}, \quad \text{Mol.-Gew. } 279,28 = 5,02\% \text{ Stickstoff, Fp. } 111-112^\circ \text{ C.}$$

15 g β -Eläostearinsäuremethylester wurden mit etwa 40 ccm bei 0° gesättigtem Methylalkohol-Ammoniak mehrere Tage auf 110° im Bombenrohr erhitzt. Allmählich hatten sich Kristalle abgeschieden. Man erhielt nach dem Verdampfen des Methylalkohol-Ammoniaks und einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 3,5 g Substanz; 10 g unveränderter β -Ester konnten zurückgewonnen werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 80proz. Alkohol konnte das Amid in schneeweißen Blättchen gewonnen werden, welche nach vorherigem Sintern zwischen 111 und 112° schmolzen.

0,1716 g Substanz gaben 7,7 ccm Stickstoff.

gef.: 5,15% N. ber.: 5,02% N.

Im Gegensatz zu dem Hydrazid ist das Amid sehr unbeständig. Im verschlossenen Gefäß färbt es sich nach wenigen Tagen schon gelb und verharzt.

9. Äthylester der α -Eläostearinsäure. α -Eläostearinsäureäthylester:
$$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5,$$

$$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2, \quad \text{Mol.-Gew. } 308,36, \quad \text{Jodzahl } 164,6, \quad \text{Verseifungszahl } 181,9.$$

Um den α -Eläostearinsäureäthylester darzustellen, wurde genau so verfahren, wie bei der Umesterung von α -Trieläostearin zum α -Methylester.

Rohes Holzöl wurde mit $\frac{n}{1}$ -äthylalkoholischem Kali solange durchgeschüttelt, bis keine Entmischung der beiden Flüssigkeiten mehr stattfand. Darauf wurden Wasser und Äther hinzugesetzt und der ätherische Extrakt mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man ein dünnes, gelbes Öl, welches sich im Aussehen nicht vom Methylester unterschied.

1. Jodzahl: gef.: 154,0 ber.: 164,6.

2. Verseifungszahl: gef.: 180,0; 180,9. ber.: 181,9.

Beim Verseifen lieferte der Ester α -Eläostearinsäure vom Fp. 47 bis 48°. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 300° war der Ester nicht gelatiniert.

Verlauf der Vakuumdestillation des α -Äthylesters.

	Temperatur	Destillat in g	Destillat in %	Jodzahl	Säurezahl	Bemerkungen
Ausgangsmaterial .	—	—	—	154	—	gelb
Fraktion I	Kp. $\left\{ \begin{array}{l} 229-32^\circ \\ 17,5 \text{ mm} \end{array} \right.$	110	61	140	1,3	gelblich
Fraktion II	Kp. $\left\{ \begin{array}{l} 232-75^\circ \\ 17,5 \text{ mm} \end{array} \right.$	35	19,5	135	10,83	gelb
Rückstand	—	35	19,5	101	5,1	dunkelbraun dickflüssig
Summa	—	180	100,0	—	—	—

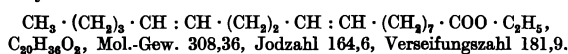
Um zu sehen, ob vielleicht das Erhitzen einen Einfluß auf die Bildung von freier Säure ausübt, wurde Fraktion I 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und darauf im Vakuum destilliert.

	Temperatur	Destillat in %	Jodzahl	Säurezahl	Bemerkungen
Destillat	Kp. $\left\{ \begin{array}{l} 100-315^\circ \\ 18,5 \text{ mm} \end{array} \right.$	60	48	89,80	farblos, wasserklar, angenehmer Geruch
Rückstand	—	40	100	—	dunkelbraun, dickflüssig

Bei diesem Erhitzungsversuch fällt zunächst die niedrige Jodzahl 48 des Destillates und die im Verhältnis dazu hohe Jodzahl 100 des Rückstandes auf. Dieselbe Beobachtung konnten wir an 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzten Methyl-ester machen. Weiter ist bemerkenswert, daß das Destillat vollkommen wasserklar war und angenehm nach Fruchtester roch. Interessant ist ferner die hohe Säurezahl 89,80 des Destillates. Es folgt hieraus, daß der Äthylester wesentlich mehr als der Methylester bei der Vakuumdestillation zu Zersetzungen neigt. Der Äthylester hat dementsprechend auch nur eine Destillationszahl 80.

10. Äthylester der β -Eläostearinsäure.

β -Eläostearinsäureäthylester:



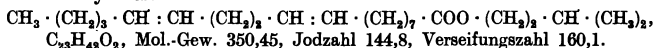
Zur Darstellung von β -Eläostearinsäureäthylester wurde reine α -Eläostearinsäure mit 3proz. äthylalkoholischer Salzsäure genau wie bei der Darstellung von β -Methylester behandelt. Nach 24stündigem Stehen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und der β -Eläostearinsäureäthylester in 98% Ausbeute als hellgelbes dünnes und geruchloses Öl von der Jodzahl 163,0 erhalten, welches in der Kälte nicht erstarrte und sich im Vakuum gut destillieren ließ. Die Hauptmenge ging bei 225 bis 240° und 15 mm Hg über. Der destillierte Ester hatte das durch Titration mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischem Kali bestimmte Äquivalentgewicht:

gef.: 296,4; 294,5. ber. 308,3.

Die Hauptfraktion des Äthylesters hatte nach zweimaliger Vakuumdestillation (Kp. 215° 12 mm) folgendes Äquivalentgewicht:

gef.: 298,1; 298,7. ber.: 308,3.

Ebenso wie der α -Äthylester läßt sich der β -Äthylester längere Zeit auf 300° erhitzen, ohne zu gelatinieren.

11. Isoamylester der α -Eläostearinsäure. α -Eläostearinsäureisoamylester:

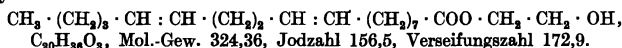
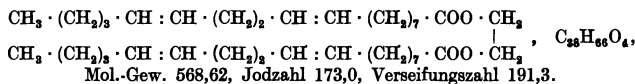
Da es gelingt, durch Behandeln von rohem Holzöl mit methyl- und äthylalkoholischem Kali daraus durch Umesterung den α -Methyl- bzw. α -Äthylester zu erhalten, wurde versucht, durch Behandeln von Holzöl mit n_1 -isoamylalkoholischem Kali den α -Isoamylester darzustellen. Zur Darstellung wurde wie beim entsprechenden Methyl- und Äthylester verfahren. Nach dem Auswaschen des ätherischen Extraktes und Verdampfen des Äthers erhielt man ein hellgelbes und geruchloses Öl von der Jodzahl 126, welches auch nach 10stündigem Erhitzen auf 300° nicht gelatinierte. Bemerkenswert beim Amylester ist seine Eigenschaft, sich bis etwa 30% destillieren zu lassen, wenn auch unter starken Zersetzungserscheinungen.

Verlauf der Vakuumdestillation des α -Isoamylesters.

	Temperatur	Destillat in g	Destillat in %	Jodzahl	Säurezahl	Bemerkungen
Destillat	Kp. $\begin{cases} 260-80^\circ \\ 40-70 \text{ mm} \end{cases}$	50	29,4	75	61,4	gelbes Öl
Rückstand . . .	—	120	70,6	—	—	gelatinierte unter starkem Aufschäumen
Ausgangsmaterial .	—	170	100,0	126	0,814	hellgelbes Öl

Der Verlauf der Vakuumdestillation erinnert an diejenige des Äthylesters, besonders das starke Ansteigen der Säurezahl im Destillat. Während der ganzen Destillation traten starke Zersetzungserscheinungen auf, worauf auch der schlechte Druck von 40 bis 70 mm Hg zurückzuführen ist. Interessant war das Gelatinieren des Destillationsrückstandes unter starkem Aufschäumen.

Die ganzen Erscheinungen passen sich den bei dem Methyl- und Äthylester beobachteten an und wir bildeten uns auf Grund dieser Versuche die Ansicht, daß die holzölähnlichen Eigenschaften der Eläostearinsäureester mit steigendem Molekulargewicht der an der Veresterung beteiligten Alkohole zunehmen.

12. Glykolester der α -Eläostearinsäure.Mono- α -Eläoglykolat:Di- α -Eläoglykolat:

Zur Darstellung des Glykolesters wurde reine α -Eläostearinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Glykol einen Tag lang im Kohlensäurestrom anfangs auf 180° und schließlich auf 200° erhitzt. Man erhielt ein dickflüssiges gelbes Öl, welches genau wie Holzöl aussieht und wie dieses in Alkohol unlöslich ist. Nach längerem Stehen (2 Monate) hatte sich das vorher flüssige Produkt zum Teil in eine weiße kristallinische Masse umgewandelt. Das Öl hatte folgende Konstanten:

Jodzahl: gef.: 135,6; 137,9. ber.: 173,0,

Verseifungszahl: gef.: 186,4; 186,7. ber.: 191,3.

Die niedrige Jodzahl ist auf teilweise Polymerisation während der Darstellung zurückzuführen, denn Oxydation erscheint uns ausgeschlossen, da wir im Kohlensäurestrom arbeiteten.

Der Glykolester hat die Destillationszahl 36.

Verlauf der Vakuumdestillation des Glykolesters.

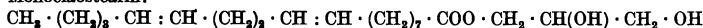
	Temperatur	Destillat in g	Destillat in %	Jodzahl	Säurezahl	Bemerkungen
Ausgangsmaterial .	—	100	100	136	6,65	dickflüssig
Destillat	Kp. $\begin{cases} 200-300^\circ \\ 14 \text{ mm} \end{cases}$	36	36	—	45,0	dünflüssig
Rückstand. . . .	—	64	64	—	3,36	zähflüssig

Die Vakuumdestillation verläuft unter Zersetzungerscheinungen, welche am Auftreten weißer Dämpfe kenntlich sind. Das Destillat ist im Gegensatz zum nichtdestillierten Glykolester in Alkohol leicht löslich. Der Destillationsrückstand ist in Alkohol unlöslich.

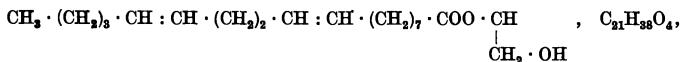
Wichtig ist, daß der Glykolester durch zweistündiges Erhitzen auf 300° zum Gelatinieren gebracht wird. Der Glykolester nähert sich in seinem Verhalten immer mehr dem Glycerinester, dem Holzöl.

13. Glycerinester der α -Eläostearinsäure.

Monoeläostearin:

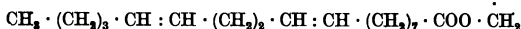
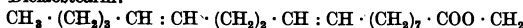


oder

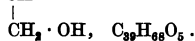
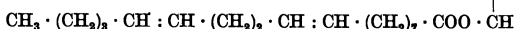
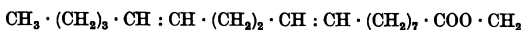


Mol.-Gew. 354,4, Jodzahl 143,2, Verseifungszahl 158,3.

Diäeläostearin:

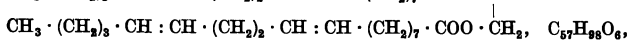
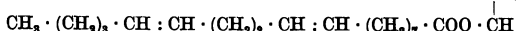
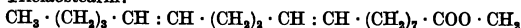


oder



Mol.-Gew. 616,6, Jodzahl 164,6, Verseifungszahl 182,0.

Triäeläostearin:



Mol.-Gew. 878,9, Jodzahl 173,2, Verseifungszahl 191,5.

Die Glycerinester der höheren Fettsäuren lassen sich nach verschiedenen Methoden darstellen. Wie L. T. C. Scheij¹⁾ und J. Belucci und R. Manzetti²⁾ gezeigt haben, gelingt es am einfachsten, durch Erhitzen von entwässertem Glycerin

¹⁾ L. T. C. Scheij: C. 99, II, 20—21.

²⁾ R. Manzetti: C. 11, 1, II, 1047 u. 1349.

mit der betreffenden Säure mit oder ohne Vakuum im Luft- oder Kohlensäurestrom bei Temperaturen von 180 bis 260° (Belucci). Belucci erhält dabei Triglyceride in Ausbeuten von 95 bis 98% bei Anwendung theoretischer Mengenverhältnisse.

Zur Darstellung des α -Trieläostearins wurde reine α -Eläostearinsäure mit überschüssigem, entwässertem und destilliertem Glycerin unter Durchleiten von Kohlensäure bei geringem Vakuum erhitzt, um das bei der Reaktion sich bildende Wasser zu vertreiben, da dieses starkes Schäumen und Spritzen veranlaßt. Die Schwierigkeit bei der Darstellung des Trieläostearins liegt darin, daß man mit der Temperatur möglichst nicht über 210° gehen darf, um zu verhindern, daß sich schon gebildetes Triglycerid polymerisiert. Nach den Untersuchungen Beluccis liegt aber die günstigste Temperatur bei etwa 260°.

168 g reine α -Eläostearinsäure wurden mit 25 g Glycerin (Theorie 18,4 g) 1 Stunde auf 160°, 1 Stunde auf 170° und so fort bis zuletzt auf 210° im Kohlensäurestrom bei gelindem Vakuum erhitzt. Man erhält nach dem Erkalten ein hellgelbes dickes Öl, von der Jodzahl 150, der Verseifungszahl 140 und 4,75% freier Säure. Die niedrige Verseifungszahl deutete auf beigemischtes noch unverändertes Glycerin. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge mehrere Male kräftig ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt wurde darauf alkalifrei gewaschen. Das Waschen war wegen der starken Emulsionsbildung immer sehr mühsam. Nach dem Verjagen des Äthers erhielt man ein dickes gelbes Öl, von der Jodzahl 152 mit nur noch 0,42% freier Säure und der

Verseifungszahl, gef.: 174,0	ber.: Mono: 158,3	} 177,2 .
172,6	Di: 182,0	
	Tri 191,5	

Ein Gemisch von Mono-, Di- und Trieläostearin zu gleichen Teilen hätte die Jodzahl 160,3 und die Verseifungszahl 177,2.

In seinen sonstigen Eigenschaften gleicht das Produkt dem Holzöl. Es gelatiniert wie dieses beim Erhitzen und ist in Alkohol unlöslich.

Aus dem Versuchsergebnis wird man ohne weiteres schließen, daß während der Darstellung nicht lange und nicht hoch genug erhitzt worden ist, da sich zuerst die Monoglyceride bilden und aus diesen erst bei höherer Temperatur und noch vorhandener freier Säure die Di- bzw. Triglyceride. Aus diesem Grunde haben wir auch höhere und längere Zeit erhitzt. Allerdings erhielten wir dann kein flüssiges Glycerid mehr, sondern ein teilweise oder ganz gelatinisiertes Produkt.

Eine geringere Menge Glycerin als die zur Gewinnung des Trieläostearins berechnete führte, wie vorauszusehen war, zu Produkten von noch geringerer Verseifungszahl.

Beispielsweise wurden 252 g α -Eläostearinsäure mit 20 g Glycerin $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 210° bei geringem Vakuum unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt man ein dickes braunes Öl. Dieses wurde, um es von überschüssiger Säure zu befreien, mit wässriger Kalilauge ausgeschüttelt und die ätherische Lösung neutral gewaschen. Es resultierte ein verhältnismäßig dünnflüssiges hellbraunes Öl, von der Jodzahl 139, welches noch 2,39% freie Säure enthielt, und die Verseifungszahl 142,9 und unter Abzug der freien Säure 141,5 hatte. Die gefundene Verseifungszahl und die Jodzahl liegen etwas unter dem theoretischen Wert für das Monoglycerid (Jodzahl: 143,2 und Verseifungszahl 158,3).

Da wir auf diese Weise nicht dazu gelangten, synthetisch ein einwandfreies Trieläostearin zu erhalten, so versuchten wir nun zum Ziel zu gelangen, indem wir Holzöl oder die ätherische Lösung desselben mit $\frac{n}{1}$ -methylalkoholischem Kali ausschüttelten. Wie wir schon beim α -Methyl- und α -Äthylester zeigten, gelangt man auf diese Weise nicht zu einem reinen Trieläostearin, sondern erzielt eine Umesterung.

Als wir unsere Untersuchung begannen, vertraten wir die Ansicht, daß das Gelatinieren des Holzöls wohl ein kolloidchemischer Prozeß sei, der aber durch gewisse Beimengungen des Naturproduktes ausgelöst würde. Zu diesem Zwecke wollten wir reines Trieläostearin herstellen und an diesem untersuchen, ob es auch beim Erhitzen gelatinierte. Wir haben kein ganz reines Triglycerid erhalten können, konnten aber auch an dem gewonnenen Glyceridgemisch zeigen, daß es beim Erhitzen gelatinisiert. Aus den Versuchen folgt also, daß die Eigenschaft zu gelatinieren dem Glycerinester eigentümlich ist und nicht durch Beimengungen des Holzöls verursacht wird.

Extrahiert man rohes Holzöl mit reinem Methylalkohol oder mit methylalkoholischer Salzsäure (hierbei tritt keine Umesterung ein), so kann man dem Holzöl dadurch Stoffe entziehen, welche zum größten Teil aus β -Eläostearinsäure bestehen. Das so extrahierte Holzöl hat aber genau wie vor dem Extrahieren die Eigenschaft, beim Erhitzen zu gelatinieren.

Aus den Versuchen mit den verschiedenen Estern der Eläostearinsäure läßt sich eine Annäherung der Destillationszahl an diejenige des Holzöls mit steigendem Molekulargewicht des an der Veresterung beteiligten Alkohols ableiten. Die Eigenschaft beim Erhitzen zu gelatinieren, scheint unserer Ansicht nach auch damit zusammenzuhängen. Sie wird, wie aus dem Gelatinieren des Glykolesters durch Erhitzen folgt, ferner durch die Wertigkeit des betreffenden Alkohols beeinflusst. Wir wollen diese Versuche mit mehrwertigen Alkoholen weiter fortführen. Zum Vergleich der verschiedenen Eigenschaften der Ester möge nachfolgende Tabelle dienen.

Ester	Formel	Mol.-Gewicht	Jodzahl	Verselfungszahl	Destillationszahl	Bemerkungen
Methylester	$C_{18}H_{34}O_2$	294,26	172,5	190,6	93,5	} gelatiniert nicht beim Erhitzen
Äthylester	$C_{20}H_{38}O_2$	308,36	164,6	181,9	80,5	
Isoamylester	$C_{22}H_{42}O_2$	350,45	144,8	160,1	29,4	
Monoglykolester . .	$C_{30}H_{58}O_3$	324,36	156,5	172,9	} 36,0	} Rückstand gelatiniert
Diglykolester . . .	$C_{38}H_{68}O_4$	586,62	173,0	191,3		
Monoeläostearin . .	$C_{31}H_{58}O_4$	354,4	143,2	158,3	} 0	} gelatiniert beim Erhitzen
Dieläostearin . . .	$C_{38}H_{68}O_5$	616,6	164,6	182,0		
Trieläostearin . . .	$C_{57}H_{98}O_6$	878,9	173,2	191,5		

14. Erhitzungsversuche.

Bei Betrachtung der verschiedenen Ansichten über die Vorgänge, welche sich beim Erhitzen des chinesischen Holzöls abspielen, in der Einleitung zu dieser Arbeit, findet man, daß sich zwei Meinungen hauptsächlich gegenüberstehen. Ein Teil der Forscher vertritt den Standpunkt, daß es sich bei dem Erhitzungsvorgang um wahre Polymerisation unter Aufhebung der doppelten Bindungen handle und daß dieses Polymerisationsprodukt fest sei, während andererseits die Anschauung vertreten wird, daß es sich beim Verdicken um noch nicht ganz geklärte kolloidchemische Reaktionen des polymerisierten oder nicht polymerisierten Produktes handle.

Die Frage, ob Polymerisation oder nicht, wird meistens auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann und nach Rast entschieden. Da uns nach

den Erfahrungen der erwähnten Forscher das Verfahren der Molekulargewichtsbestimmungen nicht zu einwandfreien Deutungen zu führen schien, haben wir uns bei unseren Erhitzungsversuchen der Jodzahlmethode bedient und das Steigen oder Fallen der Jodzahl als Maß der eintretenden Polymerisation angenommen. Das Verhalten der Jodzahl wurde genau studiert.

Da aber dem im Holzöl hauptsächlich vorliegenden α -Trieläostearin die Eigenschaft zukommt, bei Temperaturen über 200° zu gelatinieren und da man an dem gelatinisierten Produkt wegen seiner teilweisen Unlöslichkeit schlecht einwandfreie Jodzahluntersuchungen vornehmen kann, so haben wir uns zuerst des Methylesters für Erhitzungsversuche bedient und bei diesem die Jodzahl studiert in der Annahme, daß die dort gefundenen Verhältnisse sich ohne weiteres auf den Glycerinester übertragen lassen. Die Polymerisation wurde durch Erhitzen herbeigeführt.

a) α - und β -Eläostearinsäuremethylester.

Die Erhitzungsversuche wurden teilweise in Luftatmosphäre, um den Bedingungen beim gewöhnlichen Erhitzen des Holzöls Rechnung zu tragen, und teilweise, wenn es sich darum handelte, zwischen Oxydation und Polymerisationsvorgängen zu unterscheiden, in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt.

Beim Arbeiten in Luftatmosphäre wurden Reagenzgläser mit 10 ccm der jeweils zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und so weit in Glycerin oder Metallbäder getaucht, daß die ganze zu untersuchende Substanz in der Badflüssigkeit steckte. Die Temperatur wurde während des ganzen Versuchs in der Substanz und im Bad gemessen.

Beim Arbeiten in Kohlensäureatmosphäre wurden zur Aufnahme des zu erhitzenden Esters langhalsige Kolben von kleinem Volumen aus Jenaer Glas verwendet, und während des ganzen Versuchs sorgfältig gewaschene und getrocknete Kohlensäure eingeleitet. Um beim Herausnehmen und Abwiegen unnötige Oxydation durch den Luft-sauerstoff zu vermeiden, haben wir Proben durch verschließbare Heber entnommen und die Substanz immer in gut verschlossenen Gläschen zum Abwiegen gebracht:

Versuch 1.

Aus chinesischem Holzöl durch Umesterung mit n_1 -methylalkoholischem Kali gewonnener α -Eläostearinsäuremethylester wurde einer 18stündigen Erhitzung von 200 bis 360° in Kohlensäureatmosphäre unterworfen und der Verlauf der Jodzahl alle 2 Stunden kontrolliert.

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 1 Kurve I).

Material	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
α -Eläostearinsäure- methylester . . .	—	—	155	hellgelb, dünnflüssig
	200	2	140	
	220	2	132	
	240	2	123	
	260	2	112	
	280	2	108	
	300	2	103	beginnende Zersetzung unter Braunfärbung, dunkelbraun, dickflüssig
	320	2	94	
	340	2	88	
	360	2	84	

Beim Verseifen des bis auf 360° erhitzten Produktes erhält man ein sehr dickes braunes Öl von der Jodzahl 89.

Versuch 2.

Gewöhnlicher β -Eläostearinsäuremethylester wurde unter sonst denselben Bedingungen wie der α -Methylester an der Luft bis auf 360° erhitzt.

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. I Kurve II).

Material	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
β -Eläostearinsäure- methylester . . .	—	—	154	hellgelb, dünnflüssig
	200	2	130	
	220	2	113	
	240	2	107	
	260	2	106	
	280	2	106	beginnende Zersetzung unter Braunfärbung, Dickflüssigwerden, Fluoreszenz
	300	2	99	
	320	2	93	
	340	2	80	
	360	2	74	
	360	4	65	
	360	6	57	

Das zum Schluß 6 Stunden bis auf 360° erhitzte Produkt wurde darauf noch 2 Stunden im Bombenrohr auf 400° erwärmt. Nach dem Abkühlen war das ganze

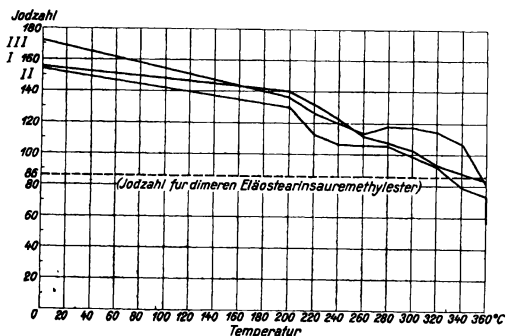


Abb. I.

Rohr mit einer schwarzen Kruste bedeckt, und das vor dem Erwärmen im Bombenrohr dickflüssige Produkt war dünnflüssig geworden. Im Rohr herrschte ein sehr starker Druck. Das erhitzte Produkt roch petroleumartig und destillierte bei gewöhnlichem Druck zwischen 40° und 180°C . Es reagierte sauer, hatte die Jodzahl 60 und verdunstete stark an der Luft. Es war also die schon früher erwähnte Krackung aufgetreten.

Bei dem Erhitzungsversuch an der Luft findet man erheblich niedrigere Jodzahlen als beim Erhitzen in Kohlensäureatmosphäre, so daß hierbei auch noch Oxydation eine Rolle spielt. Zum Vergleich wurde eine Probe desselben β -Eläostearinsäuremethylesters in Kohlensäureatmosphäre erhitzt.

Versuch 3.

β -Eläostearinsäuremethylester in Kohlensäureatmosphäre.

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. I Kurve III).

Material	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
β -Eläostearinsäure- methylester . . .	—	—	172	hellgelb, dünnflüssig
	200	2	136	
	220	2	127	
	240	2	120	
	260	2	113	
	280	2	118	beginnende Braun- färbung, dickflüssig, schwerer in CCl_4 löslich dunkelbraun, dickflüssig
	300	2	118	
	320	2	115	
	340	2	107	
	360	2	81	

Bei den Versuchen 1 bis 3 haben wir den Verlauf der Jodzahlkurve bei steigenden Temperaturen verfolgt. In dem folgenden Versuch 4 sollte der Verlauf bei einer bestimmten Temperatur festgestellt werden, um zu sehen, wieviel Zeit nötig ist, bis die Jodzahl den Wert erreicht, welchen sie bei den obigen Versuchen erst nach Stunden erlangt. Zu diesem Zweck wurden bei dem Versuch 4 alle Viertelstunden eine Probe entnommen.

Versuch 4. (Kohlensäureatmosphäre.)

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 2 Kurve I).

Material	Temperatur in °C	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
β -Eläostearinsäure- methylester . . .	—	—	171	hellgelb, dünnflüssig
	300	$\frac{1}{4}$	119	
	300	$\frac{1}{2}$	117	
	300	$\frac{3}{4}$	110	
	300	1	109	

Da es bei einer längeren Beobachtungsdauer unmöglich war, alle Viertelstunden eine Probe zu entnehmen und sofort davon mehrere Jodzahlbestimmungen auszuführen, mußten wir uns mit halbstündigen Proben begnügen.

Versuch 5. (Kohlensäureatmosphäre.)

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 2 Kurve II).

Material	Temperatur in °C	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
β -Eläostearinsäure- methylester . . .	—	—	171	hellgelb, dünnflüssig
	300	$\frac{1}{2}$	100	
	300	1	95	
	300	$1\frac{1}{2}$	94	
	300	2	90	
	300	$2\frac{1}{2}$	90	beginnende Braunfärbung, dickflüssig
	300	3	89	
	300	$3\frac{1}{2}$	90	
	300	4	87	
	300	$4\frac{1}{2}$	86	
	300	5	84	
	300	$5\frac{1}{2}$	84	
	300	6	90	
	300	$6\frac{1}{2}$	83	
	300	7	81	

Vergleicht man die Zahlen, welche bei Versuch 4 und bei Versuch 5 unter denselben Bedingungen gefunden wurden, so erscheint es immerhin merkwürdig, daß bei Kurve 4 derjenige Punkt, bei welchem der fast horizontale Verlauf der Kurve beginnt, bei 100 liegt, während er bei Kurve 5 (zum Vergleich ist der Punkt nach einem halbstündigen Erhitzen herangezogen) bei 117 liegt. Es ist möglich, daß dieses Verhalten auf unkontrollierbaren Überhitzungen durch das Metallbad beruht.

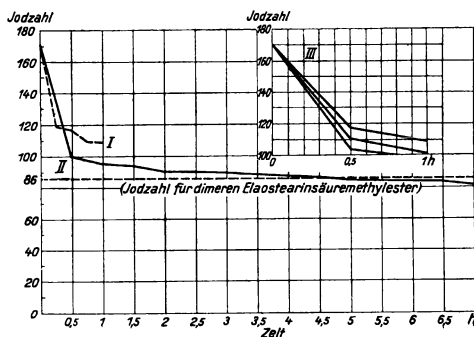


Abb. 2.

Es interessierte uns festzustellen, ob dieser Knick in der Kurve für ein Holzöl-derivat charakteristisch ist, oder ob es sich dabei um eine Zufallserscheinung handelt. Es wurden deshalb (Versuch 6a bis c) 3 Metallbäder in einem Sandbad erhitzt. In den 3 Metallbädern befanden sich drei langhalsige Jenaer Kolben, in welchen drei gleiche Proben desselben β -Eläostearinsäuremethylesters, wie er bei den Versuchen 4 und 5 verwendet wurde, in Kohlensäureatmosphäre erhitzt wurden. Die Kolben wurden gleichzeitig in die Metallbäder getaucht. Während des ganzen Versuchs wurde die Temperatur in den Kolben und in den Bädern kontrolliert und übereinstimmend gehalten. Das Probenehmen geschah durch Heber und das Abwiegen wie auch bei allen anderen Versuchen in gut verschlossenen Gläsern.

Versuch 6.

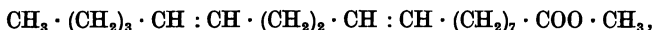
Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 2 Kurve III).

Material	Temperatur in °C	Zeit in Std.	Jodzahl	Versuch Nr.	Bemerkungen
β -Eläostearinsäure- methylester . . .	300	$\frac{1}{2}$	111	6 a	hellgelb, dünnflüssig
	300	1	101		
	300	$\frac{1}{2}$	104	6 b	
	300	1	97		
	300	$\frac{1}{2}$	118	6 c	
	300	1	109		

Nach den bei diesem Versuch 6 gefundenen Werten ist also anzunehmen, daß derartige Schwankungen zu Beginn des Versuchs mit ein und derselben Substanz auftreten können.

Auf Grund unserer Erhitzungsversuche sind wir der Ansicht, daß bei dem Erhitzen des Methylesters in Kohlensäureatmosphäre die Bildung eines dimeren Methylesters stattfindet. Wir haben diese Theorie in unserer Arbeit¹⁾ näher ausgeführt und wollen sie hier nur noch einmal kurz streifen.

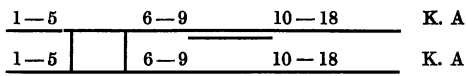
Der Eläostearinsäuremethylester hat folgende Formel:



oder kurz geschrieben:



Es bedeuten die Zahlen 1—5, 6—9 und 10—18 die Anzahl der C-Atome, die Doppelstriche die doppelten Bindungen, das K die Karboxylgruppe und A den bei der Veresterung beteiligten Alkoholrest, in unserem Falle Methyl. Der Methylester hat die theoretische Jodzahl 172,5. Tritt nun beim Erhitzen die Bildung eines dimeren Produktes unter Aufhebung der einen doppelten Bindung ein, so muß die Jodzahl auf die Hälfte, also theoretisch 86 fallen. Das dimere Polymerisationsprodukt des Eläostearinsäuremethylesters hätte man sich, schematisch geschrieben, folgendermaßen vorzustellen:



Nach unserer Vorstellung ist die eine der beiden doppelten Bindungen in jedem Eläostearinsäuremethylestermolekül aufgehoben unter gegenseitiger Absättigung, so daß ein Doppelmolekül entsteht, wie es durch die schematische Formel dargestellt wird.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 39. Jahrgang.

Die hier angegebene Formel stellt natürlich nur eine der sechs möglichen Konfigurationen des dimeren Eläostearinsäuremethylestermoleküls dar.

Vergleicht man die Werte der Jodzahlen, welche bei den Erhitzungsversuchen des Methylesters gefunden worden sind, mit der theoretisch errechneten 86 für ein dimeres Polymerisationsprodukt, so findet man den Verhältnissen entsprechend eine sehr gute Übereinstimmung.

Beweisend für obige Konfigurationen wäre der Nachweis des Tetramethylenringes. Wir sind dabei, das Vorhandensein desselben experimentell nachzuweisen.

b) Holzöl.

Ausgehend von den bisher gefundenen Ergebnissen der Erhitzungsversuche beim Eläostearinsäuremethylester sind wir der Ansicht, wie vor uns schon Fahrion, Marcusson und andere auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen, daß auch beim Erhitzen des Holzöls zunächst eine Polymerisation in Frage kommt. Wir haben zu diesem Zweck auch beim Holzöl Erhitzungsversuche in der beim Methylester geschilderten Art und Weise unternommen. Nur hat man beim Holzöl mit der vorher erwähnten Schwierigkeit der Jodzahlbestimmung zu kämpfen. Es wurde deshalb die Jodzahl nicht an entnommenen Proben einer auf steigende Temperaturen erhitzten Ölmasse bestimmt, sondern an 17 verschiedenen Proben.

Versuch 7.

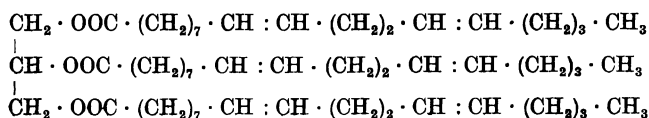
Es wurde gewöhnliches chinesisches Holzöl verwendet. Ebenso wie beim Methylester wurden verschiedene Versuche ausgeführt.

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 3).

Material	Temperatur in °C	Zeit in Std.	Jodzahl	Bemerkungen
Chinesisches Holzöl	—	—	163	
	150	15	163	
	160	15	163	
	170	15	162	
	180	15	161	
	190	15	161	
	200	15	160	
	210	15	158	
	220	15	157	
	230	15	149	
	240	15	137	
	250	15	136	
	260	15	135	
	270	15	—	gelatiniert in 15 Minuten
	280	7	142	gelatiniert in 10 Minuten
	290	7	115	gelatiniert in 9 Minuten
	300	5	—	gelatiniert in 8 Minuten

Die Jodzahl für das normale Trieläostearin ist 173,2. Für das dimere Polymerisationsprodukt wäre sie dann theoretisch 86,6.

Die Formel für das α -Trieläostearin lautet:



oder schematisch:

10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5

Die Beziehungsweise ist genau wie beim Methylester, der senkrechte Strich stellt den Glycerinrest vor. Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Kohlenstoffatome.

Die Jodzahl 86,6 würde einem Punkte entsprechen, bei dem alles Holzöl in dimeres Polymerisationsprodukt umgewandelt ist. Das dimere Polymerisationsprodukt kann man sich folgendermaßen vorstellen:

10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5
10—18	6—9	1—5

Wir bemerken auch hierbei ausdrücklich, daß diese Formulierung eine der vielen möglichen ist. Eine Entscheidung muß erst durch weitere Untersuchungen herbeigeführt werden.

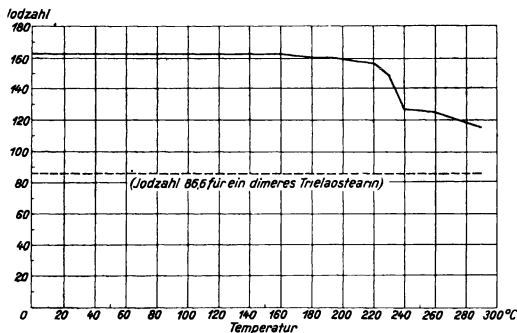


Abb. 3.

Bei dem Eintritt des Gelatinierens sind aber nach Untersuchungen Marcussons und Wolffs je nach den Erhitzungsbedingungen erst 20 bis 60% des Holzöls in Dimeres verwandelt, während die anderen 40 bis 80% noch teilweise unverändertes Holzöl ausmachen.

Berechnet man die Jodzahl für ein Gemisch von 50% Holzöl und 50% Dimerem, so erhält man eine Jodzahl von 129 bis 130. Rechnet man, daß etwa 60% in Dimeres ver-

wandelt sind, so erhält man ungefähr einen Wert von 118 bis 120 für die Jodzahl. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der Jodzahlmethode gut mit dem gefundenen Wert für ein solches Mischprodukt überein.

15. Festwerden des Holzöls, Aggregatbildung.

Wenn man also, wie wir dies taten, annimmt, daß Polymerisation eintritt, und daß die Jodzahl ein Maß für den Grad derselben ist, so kommt man zwanglos zu dem Resultat, daß beim Erhitzen die untersuchten Ester der α - und β -Eläostearinsäure ein dimeres Produkt bilden. Beim Holzöl findet sich ebenfalls dimeres Glycerid mit noch vorhandenem Monomeren gemischt. In den Untersuchungen von Marcusson, der es isolierte, wurde nun gezeigt, daß dieser Körper flüssig ist. Da seine Bildung aber Voraussetzung für das Festwerden ist, muß man also annehmen, daß er

noch irgendeiner Reaktion unterliegt, die zu einer festen Substanz führt. Von vornherein war eine chemische Reaktion unwahrscheinlich, denn festgewordenes Holzöl läßt sich nach dem Abkühlen durch erneute Wärmezufuhr schmelzen und die flüssige Masse wieder zum Gerinnen bringen. Marcusson sprach sich denn auch schon dahin aus, daß der Prozeß eine Gelbildung sei. Auch wir überzeugten uns davon, daß das Festwerden allein kolloidchemisch aufgefaßt werden müßte, untersuchten es aber genauer und konnten den Vorgang in Parallele setzen zu dem Unlöslichwerden des Schellacks. Bei diesem hatte es sich damals gezeigt, daß das Reinharz durch Schütteln mit ätherischer Salzsäure in ein hochschmelzendes, alkoholunlösliches Produkt übergeführt wurde. Der Vorgang wurde, da er reversibel war und chemische Einwirkung nicht in Frage kam, als Aggregation, d. h. Aneinanderlagerung von Molekülen zu verhältnismäßig stabilen Komplexen aufgefaßt. Durch Lösen in Ameisensäure oder, wie wir später fanden (D.R.P. 413 739) durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, ließ sich die Aggregatbildung rückgängig machen. In genauer Analogie zu dieser Beobachtung wurde nun Holzöl durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure zur Gerinnung gebracht und ebenfalls durch ätherische Salzsäure von anderer Konzentration das feste Produkt wieder in ein flüssiges von derselben Jodzahl übergeführt. Aus diesen Versuchen ziehen wir den Schluß, daß demnach beim Festwerden des Holzöls diejenige Reaktion, die von dem flüssigen Dimeren zum festen Körper führt, eine Aggregation ist.

16. Gerinnung von Holzöl infolge von Behandlung mit chemischen Mitteln.

Wie schon Marcusson¹⁾ gezeigt hat, gelingt es auch durch Einwirkung von Chemikalien, z. B. Eisenchlorid in ätherischer Lösung, das Holzöl zum Gelatinieren zu bringen.

Mit Bezugnahme auf unsere Theorie versuchten wir diesen Effekt mit Hilfe von ätherischer Salzsäure zu erzielen.

Nach vielen Versuchen konnten wir diese Wirkungsweise auch bei dem Holzöl feststellen. Ätherische Salzsäure bringt es schon in der Kälte zum Gelatinieren, aber auch gelatinisiertes Holzöl zur Wiederverflüssigung.

Als Beispiel für das Festwerden von Holzöl durch ätherische Salzsäure möge folgender Versuch dienen:

20 g Holzöl wurden mit 100 g 10proz. ätherischer Salzsäure 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde durch Auswaschen die Salzsäure entfernt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man ein festes, in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches Produkt von der Jodzahl 127 gegenüber einer Jodzahl 164 des Ausgangsmaterials.

Die Versuchsergebnisse sind nicht leicht reproduzierbar. Der Erfolg hängt von der Art und dem Alter des Öles einerseits und der Einwirkungsdauer der Salzsäure andererseits ab. Wir haben bei einem anderen Öl häufig genug bis zu 30 Versuchen machen müssen, um das Festwerden durch ätherische Salzsäure wieder zu erzielen.

Das mit ätherischer Salzsäure festgewordene Holzöl verhält sich genau so wie das durch Erhitzen gelatinierte.

17. Wiederverflüssigung von Holzöl.

Erhitzt man Holzöl über seinen Gelatinierungspunkt hinaus, so wird das gelatinisierte Produkt nach und nach härter und schließlich bröcklig, mitunter entzündet²⁾

¹⁾ I. Marcusson: Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 235.

²⁾ A. Kronstein: C. 1916, 1, 1046.

es sich sogar dabei. Verfährt man dagegen nach Krumbhaar¹⁾ so, daß man das entstandene Gelatinierungsprodukt erkalten läßt und darauf wieder erhitzt, worauf es dann schmilzt, so erhält man nach dem Erkalten ein dickflüssiges, sehr unangenehm brenzlich riechendes Öl. Dieses ist aber durchaus nicht mit frischem Holzöl zu vergleichen. Es ist in Aceton unlöslich im Gegensatz zu frischem. In Äther und Tetrachlorkohlenstoff löst es sich, das gelatinierte Produkt ist zum größten Teil darin unlöslich. Man kann es durch Erhitzen wieder zum Gerinnen bringen. Das zum zweiten Male gelatinierte Produkt läßt sich durch Schmelzen wieder verflüssigen. Die Operation des Schmelzens muß sehr vorsichtig vorgenommen werden, damit wegen der starken Entwicklung von Dämpfen kein Brand entsteht. Es muß außerdem umgerührt werden, um ein Anbacken zu verhindern. Auch gelingt es meistens nicht, alles gelatinierte Produkt wieder in die flüssige Form überzuführen. Für technische Zwecke ist die Operation nicht geeignet.

Kronstein bezeichnet den Vorgang der Wiederverflüssigung als Depolymerisation. Diese Bezeichnung ist nicht zutreffend. Die Jodzahl des wieder verflüssigten Produktes ist nämlich 103, während sie bei dem Ausgangsmaterial 164 betrug. Hätte bei der Wiederverflüssigung gleichzeitig eine Depolymerisation stattgefunden, so müßte das wieder verflüssigte Öl annähernd die gleiche Jodzahl wie das Ausgangsmaterial gehabt haben. Wir können in diesem Falle ebenso wie bei der Wiederverflüssigung des gelatinierten Produktes mit ätherischer Salzsäure nur von einer Desaggregation sprechen.

Holzöl, das auf irgendeine Weise, also durch Erhitzen, durch ätherische Salzsäure oder Eisenchlorid zum Gelatinieren gebracht worden ist, kann durch ätherische Salzsäure wieder verflüssigt werden.

Verlauf der Versuche.

Material	Zeit in Tagen	Temperatur in ° C	Jodzahl		Bemerkungen
			vorher	nachher	
50 g durch Erhitzen gelatinisiertes Holzöl + 200 g 10proz. äther. Salzsäure	3	20	164	116	flüssig
50 g durch Erhitzen gelatinisiertes Holzöl + 200 g 10proz. äther. Salzsäure	2	36	164	108	flüssig, gelatiniert beim Erhitzen auf 230° wieder
200 g durch Erhitzen gelatinisiertes Holzöl + 800 g 10proz. äther. Salzsäure	2	36	164	99	dunkelbraunes, sehr dick- flüssiges Öl

Wie die Jodzahl lehrt, liegt auch hier nur Desaggregation vor.

Durch Behandlung von vermittelst Erhitzen gelatinisiertem Holzöl mit kochendem Eisessig läßt sich ebenfalls eine Desaggregation aber keine Depolymerisation erzielen.

65 g durch Erhitzen gelatinisiertes Holzöl wurden mit 200 g Eisessig 24 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In den ersten 5 Stunden war keine Einwirkung des Eisessigs zu bemerken. Nach und nach begann das in kleine Stückchen zerrissene Gelatinierungsprodukt aufzuquellen und nach etwa 20stündigem Erhitzen schwamm auf dem kochenden Eisessig eine zähflüssige Masse. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und der ätherische

¹⁾ Krumbhaar: C. 1917, 1, 287.

Extrakt neutral gewaschen. Man erhielt 55 g eines dicken Öles von der Jodzahl 122. Das erhaltene Öl ließ sich durch Erhitzen wieder zum Gelatinieren bringen.

Durch Kochen mit Eisessig wird also auch eine Desaggregation erreicht. Gelatinieren und Polymerisieren sind, wie der Versuch zeigt, verschiedene Vorgänge, die unabhängig voneinander verlaufen.

Flüssiges Holzöl $\rightarrow$ Polymerisat $\nrightarrow$ Aggregat.

18. Besprechung einiger Patente betr. das Verhindern des Gelatinierens von Holzöl.

Es wurden dann noch einige Versuche betr. Patente zur Verhinderung des Gelatinierens gemacht.

Zu diesem Zweck wurden zuerst einige Holzölproben untersucht um festzustellen, wie lange das reine Holzöl bei verschiedenen Temperaturen braucht, um zu gelatinieren. Sodann wurde diese Zeit nach Zusatz der Verzögerungsmittel erneut festgestellt und so deren Wirkungsweise ermittelt.

Das in einem Reagenzglas befindliche Holzöl wurde in das auf die Untersuchungstemperatur gebrachte Paraffinbad eingetaucht und die zum Gelatinieren nötige Zeit bei der entsprechenden Temperatur von dem Augenblick ab gemessen, wo das in dem Reagenzglas mit Holzöl

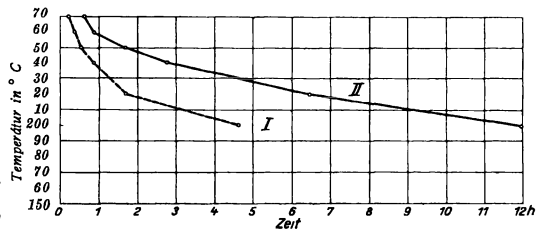


Abb. 4.

befindliche Thermometer mit dem im Paraffinbad befindlichen, die jeweilige Versuchstemperatur anzeigenden Thermometer, übereinstimmte.

Als Gelatinierungspunkt wurde derjenige Punkt bezeichnet, bei welchem das aus dem Bad herausgenommene, mit Holzöl gefüllte und auf 20° im Wasserbad abgekühlte Reagenzglas beim Umkehren nicht mehr auslief.

Bei den Versuchen wurden, um einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten, jedesmal 10 ccm Holzöl verwendet.

Versuch 8. (Reines Holzöl, Jodzahl 164.)

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 4 Kurve I).

Material	Temperatur in °C	in Stunden	Zeit in Minuten	Bemerkungen
Chinesisches Holzöl	200	4	40	} gelatiniert
	220	1	45	
	240	—	55	
	250	—	35	
	260	—	25	
	270	—	15	

Nachdem dies ermittelt war, wurden die in den nachfolgenden Patenten angegebenen Zusätze vorgenommen und darauf wieder die Gelatinierungszeiten bestimmt. Die einzelnen von uns herausgegriffenen Patente sind jeweils genau angeführt und einer kurzen Kritik unterzogen. D.R.P. 219 715. Dr. Arthur Weinschenk in Kostheim bei Mainz.

Verfahren zur Behandlung von Holzöl zwecks Vermeidung des Gerinnens (Koagulation) bei höheren Temperaturen.

Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung von Holzöl zwecks Vermeidung des Gerinnens (Koagulation) bei höheren Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnliches rohes Holzöl mit einem pulverförmigen, stark reduzierenden Metalle, wie beispielsweise mit Zinkstaub zur Erhitzung bringt.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist erstens, daß durch die Behandlung mit Zinkstaub der gewünschte Effekt die Verzögerung des Gelatinierens zwar erreicht wird, daß aber das Holzöl seine Eigenschaft zu trocknen fast oder völlig verliert und ihm diese erst durch Zusatz von Sikkativen wieder verliehen werden muß und zweitens, daß nach dem Erkalten der Zinkstaub wieder abfiltriert werden muß, was bei der Standölbereitung, für die das Patent allein in Frage kommt, seine Schwierigkeiten hat.

Um die Einwirkung des Zinkstaubes auf die Gelatinierungszeit des Holzöls zu untersuchen, wurde eine Probe Holzöl (10 ccm) nach der Vorschrift des Erfinders mit 1 bis 2% Zinkstaub auf verschiedene Temperaturen erhitzt und der Gelatinierungspunkt bestimmt.

Versuch 9. (Holzöl, Jodzahl 164 und Zinkstaub.)

Verlauf des Erhitzungsversuches (Abb. 4 Kurve II).

Material	Temperatur in °C	in Stunden	Zeit in Minuten	Bemerkungen
Chinesisches Holzöl + Zink	200	12	—	} gelatiniert
	220	6	30	
	240	2	50	
	250	1	45	
	260	—	55	
	270	—	40	

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den bei Versuch 8 aufgenommenen sieht man, daß der Zinkstaubzusatz bei den mittleren Temperaturen eine bedeutende Verzögerung der Gelatinierungszeit bewirkt, daß diese aber geringer wird bei den praktisch in Frage kommenden höheren Temperaturen.

D.R.P. 253 845, „Vernisol“, société anonyme, fabrique de vernis et produits isolants pour l'industrie électrique in Vevey (Schweiz).

Verfahren, um das Gelatinieren von Holzöl beim Erhitzen zu verhindern.

Patentanspruch: Verfahren, um das Gelatinieren von Holzöl beim Erhitzen zu verhindern, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Holzöl Naphthensäuren beigibt.

Um festzustellen, ob diese Angaben den Tatsachen entsprechen, wurden 50 g Holzöl (Jodzahl 164) mit 15 g Naphthensäuren (30%) 5 Minuten auf 315° erhitzt. Man erhielt nach dem Abkühlen ein dickes Öl.

50 g Holzöl (Jodzahl 164) wurden mit 7,5 g Naphthensäuren 15 Minuten auf 315° erhitzt. Nach dem Abkühlen erhielt man ein dickes Öl.

Aus den Versuchsergebnissen folgt ohne weiteres, daß der gewünschte Effekt eintritt. Vorteilhaft ist weiter, daß nicht wie beim Zinkzusatz, die Trockenfähigkeit verloren geht, sondern erhalten bleibt. Das Mittel wurde von uns nicht weiter untersucht, da das mit Naphthensäuren behandelte Holzöl offenbar als stark verunreinigtes

Produkt angesprochen werden muß und man es nicht mit einer spezifischen Wirkung der Naphthensäure zu tun hat. Jede mit Holzöl mischbare Flüssigkeit verhindert in entsprechenden Mengen zugesetzt, das Gelatinieren (H. Wolff).

D.R.P. 261 403, Fa. A. Beringer, Charlottenburg. Verfahren zur Verhütung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Verhütung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man demselben Schwefel, Sulfide, Selen, Selenide für sich oder in Mischungen zusetzt.

50 g Holzöl (Jodzahl 164) wurden mit 0,05 g Schwefel gut verrührt, und langsam auf 250° erhitzt. Bei dieser Temperatur begann die Masse aufzuschäumen und die Temperatur stieg von selber bis auf 320°. Man ließ bis auf 300° abkühlen und erhitzte bei dieser Temperatur noch $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach dem Abkühlen erhielt man ein dickflüssiges braunes Öl.

50 g Holzöl (Jodzahl 164) wurden mit 0,5 g Schwefel bei einer Temperatur von 250° 24 Stunden erhitzt. Das Produkt war nach dem Abkühlen noch flüssig und hatte die Jodzahl 82.

Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß auch diese Methode zum Ziel führt. Es ist nur fraglich, was bei einer derartigen Behandlung mit Schwefel aus dem Holzöl wird. Das Aufschäumen beim Erhitzen und die Temperaturerhöhung ohne äußere Wärmezufuhr lassen auf eine ziemlich heftige, exotherme chemische Reaktion schließen. Unserer Ansicht nach wirkt der Schwefel so auf das Holzöl ein, daß ein Reaktionsprodukt unbekannter Natur und zweifelhaften Charakters entsteht. Selen, Sulfide und Selenide wurden zwar nicht untersucht, werden aber wohl ebenso wirken.

D.R.P. 274 971, Hans Reiser, Köln a. Rh. Verfahren zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen.

Patentanspruch: Verfahren zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Holzöl Halogene oder solche Verbindungen und Gemische, die leicht Halogen abzugeben vermögen, entweder in Substanz oder in Lösung zusetzt.

Es wurden 50 g Holzöl (Jodzahl 164) mit einer Lösung von 0,25 g Brom in 1 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Bromlösung sinkt im Holzöl zu Boden. Rührt man um, so verschwindet augenblicklich die braune Farbe des Broms, da das Brom an die doppelten Bindungen der Eläostearinsäure geht. Nach einstündigem Erhitzen auf 240° war das so behandelte Holzöl gelatiniert, obwohl in der Patentschrift angegeben ist, man könne das so präparierte Holzöl unter den angegebenen Bedingungen stundenlang erhitzen, ohne ein Gelatinieren befürchten zu müssen.

Die Wirkungsweise des Halogens ist klar. In geringen Mengen zugesetzt, lagert es sich an und verunreinigt so die weit überwiegende Menge des unveränderten Öls, das beim Erhitzen normal gelatiniert; in großen Mengen liefert es ein zwar nicht gelatinierendes, aber lacktechnisch wertloses Additionsprodukt.

Aus diesen Versuchen folgt: Ein Verzögerungsmittel soll möglichst so beschaffen sein, daß dadurch, wenn irgend möglich, keine lacktechnischen Fremdstoffe in das Holzöl gebracht werden. Ferner darf es das Holzöl nicht chemisch verändern; es darf also nur katalytisch wirken. Für manche Zwecke mögen immerhin einige der erwähnten Zusätze brauchbar sein. Der Verwendungszweck des Lackes, zu dem ein solch präpariertes Holzöl benutzt wird, muß dabei den Ausschlag geben.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Anzahl von Derivaten der α - und β -Eläostearinsäure aus dem Holzöl dargestellt und auf ihre Beständigkeit und die Neigung, sich umzulagern, genau untersucht. Bei den Estern, von denen solche mit steigender Anzahl der C-Atome und der Hydroxylgruppen studiert wurden, ließ sich eine allmähliche Annäherung der Eigenschaften an die des Holzöls beobachten, wie solche sich in der Destillationszahl, der Abnahme der Jodzahl und der Fähigkeit zu gelatinieren ausprägen. Die fortschreitende Polymerisation beim Erhitzen, als deren Maß das Sinken der Jodzahl angenommen wurde, wurde kurvenmäßig festgelegt und dabei festgestellt, daß bei sämtlichen Estern der Endpunkt der Polymerisation die Bildung eines Dimeren ist. Die Gerinnung dieses Dimeren wurde als Aggregation gekennzeichnet, die sich genau wie beim Reinharz des Schellacks durch ätherische Salzsäure herbeiführen läßt. Die Peptisation (Wiederverflüssigung) konnte durch dasselbe Mittel in anderer Konzentration bewirkt werden. Zum Schluß wurden einige Patente betreffend die Verhinderung des Gerinnens von Holzöl nachgearbeitet und kritisch begutachtet.

Der Erweichungspunkt von Harzen.

Von Werner Nagel.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 3. November 1925.

Zur Begutachtung von Pechen, Asphalten und ähnlichen dunkelfarbigem, festen Gemischen, bei denen eine Ermittlung des Schmelzpunktes unmöglich ist, dient bekanntlich die Bestimmung des Erweichungspunktes. Zwar hat man es bei ihm nicht mit einer genau definierbaren physikalischen Konstanten zu tun, aber für die Praxis ist er von großer Bedeutung, und seine Bestimmung hat sich daher eingebürgert. Auch die Harze sind Mischungen; trotzdem ist es üblich, bei ihnen den Schmelzpunkt anzugeben, wobei man, um einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten, von oberem und unterem Schmelzpunkt spricht. Es kann nicht wundernehmen, daß diesbezügliche Angaben innerhalb so weiter Grenzen schwanken, daß sie nicht als Kriterium herangezogen werden können. Es liegt also nahe, auch bei Harzen den Erweichungspunkt zu bestimmen, besonders da er für die Imprägnierungstechnik von Bedeutung ist und zwischen den oft ähnlich aussehenden Proben, zumal wenn diese nur in kleiner Menge vorliegen, eine Unterscheidung erlaubt. Nun läßt sich die Bestimmungsmethode, wie sie bei Pechen üblich ist, allerdings nicht direkt auf Harze übertragen. Nach der Arbeitsweise von Krämer - Sarnow taucht man ein beiderseitig offenes Glasröhrchen mit dem einen Ende in die geschmolzene Masse, verschließt das andere Ende mit dem Finger und hebt so ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen heraus, das an der Luft rasch erstarrt und so gewissermaßen einen Pechverschluß der Röhre bildet. Auf diesen gießt man dann 5 g Quecksilber, erwärmt in einem Luftbad und beobachtet an einem Thermometer, bei welcher Temperatur das Quecksilber das allmählich weich werdende Pech durchbricht. Zur Feststellung des Erweichungspunktes von Harzen mußte diese Methode wie folgt abgeändert werden. Man benutzt Glasröhrchen von 0,5 cm lichter Weite, die in genau 1 cm Entfernung vom Ende sich konisch bis auf 0,3 cm lichte Weite an der Mündung verjüngen. Da das Schmelzen der Harze, ausgenommen bei Cumaronharzen und Kolophonium, selbstverständlich vermieden werden muß, wird das zu untersuchende Produkt in feinstgepulverter Form in das auf ein weißes Blatt Papier gestellte Röhrchen geschüttet und mit einem passend zurecht geschnittenen Holzpflock festgestampft. In 1 cm Höhe befindet sich eine Marke, bis zu der die Harzmasse reichen soll. Da das spezifische Gewicht der einzelnen Sorten nur geringe Unterschiede aufweist, benötigt man praktisch annähernd gleiche Mengen, etwa 0,12—0,15 g. Der Zusammenhalt der Harzteilechen genügt, um das Gewicht von 5 g Quecksilber auszuhalten. Das Proberöhrchen, oder besser gleich zwei oder drei, denn es handelt sich um die Ermittlung von Durchschnittswerten, wird mit dem Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen in ein als Luftbad dienendes weites Reagenzrohr geführt und dieses am besten in einem Glycerin-

bad erhitzt. Auf die Temperaturführung ist besonderer Wert zu legen. Als praktisch hat sich herausgestellt, zunächst in raschem Tempo bis auf 25° unter den vorher ungefähr ermittelten Erweichungspunkt zu erhitzen, dann die Flamme fortzunehmen, eine Viertelstunde zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts zu warten und nun erneut, aber so vorsichtig weiter zu erhitzen, daß die Temperatur pro Minute genau 1° steigt. Am zweckmäßigsten regelt man die Wärmezufuhr nach der Uhr, was sich bei einiger Übung ohne Schwierigkeiten machen läßt. Der Durchbruch des Quecksilbers durch die sich allmählich verflüssigende Masse erfolgt wie bei Pechen.

Nach dieser Methode wurde eine größere Anzahl von Harzen untersucht und zahlenmäßige Angaben erhalten, die die bisherigen Schmelzpunktsangaben an Genauigkeit weit übertreffen.

Es liegt in der Natur der Materialien begründet, daß ein und dasselbe Harz nicht konstante Werte liefert, daß vielmehr die Qualität beeinflussend wirkt. Hierzu sei bemerkt, daß, wenn nicht besondere Qualitätsbezeichnungen vermerkt waren, helle und dunkle, klare und trübe Stücke untersucht wurden und in einer Rubrik zusammengefaßt sind. Bei äußerlich sichtbaren mechanischen Beimengungen wurde das Pulver durch ein Haarsieb getrieben.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Erweichungspunkt	
	Durchschnittswerte	häufigste Werte
Akaroid, gelb	100—105	101—104
Akaroid, rot.	128—133	129—131
Benzoe, Siam	60—68	62—64
Dammar, hell	84—86	84—86
Drachenblut in Bast	110—116	112—115
Drachenblut in massis	94—99	95—97
Galipot	78—84	80—83
Guajacharz, extra	82—88	83—85
Guttaperchaharz	125—130	127—128
Kolophonium, amerik. W. W.	85—90	87—89
Kolophonium, franz. hell	75—80	76—79
Kolophonium, deutsch	70—80	73—78
Mastix	72—77	73—74
Olibanum elect.	110—120	111—115
Sandarak	135—140	136—138
Schellack, T. N.	80—85	82—84
Schellack (Rubin I)	82—90	85—88
Schellack (Rubin II)	83—90	84—88
Schellack (Rubin + 10% Harz)	77—83	80—82
Stocklack	81—86	82—83

Nach dieser Methode läßt sich der Erweichungspunkt nicht bestimmen bei fossilen Harzen, da diese bis 320° nicht erweichen oder Unregelmäßigkeiten zeigen. Untersucht wurde zunächst Bernstein. Bis auf 320° erhitzt zeigte er nur eine geringe Farbvertiefung, blieb aber im übrigen ein staubendes, trockenes Pulver. Ähnlich verhalten sich Kopale, die ebenfalls zu den fossilen Harzen gezählt werden müssen, wie reifer, gänsehäutiger Zanzibarkopal, Madagaskar, Sierra-Leone-Kieselkopale, Lindi-Kugelkopale, Rot-Angolakopale und ähnliche, denen man bisher schon auf Grund ihrer Härte, der sie umhüllenden Verwitterungsschicht und der Tatsache, daß sie an Orten gegraben werden, an denen ihre vermutliche Stammpflanze längst ausgestorben ist, ein hohes Alter zuschrieb. Ein Unterschied zwischen Bernstein und

diesen Kopalen besteht aber doch. Sie bleiben nicht wie ersterer bis 320° pulverig, sondern sintern zunächst zusammen zu einer zähen Masse, die sich dann unter Abspaltung von Gasen aufbläht. Zwar sind sie noch viel zu viskos, um ein Durchbrechen des darüber lagernden Quecksilbers zuzulassen, aber hin und wieder beobachtet man ein Auslaufen, wenn sich durch das Durchschieben einer Gasblase ein Kanal bildet, der sich naturgemäß in der zähen Masse nur langsam wieder schließt.

Andere Kopale erweichen erst, ehe eine nennenswerte Gasentwicklung eintritt. Bei diesen ist die Methode ohne weiteres anwendbar. Beispiele hierfür sind Kauri-, Manila-, Kongo- und Accrakopal.

Bekanntlich werden Kopale in der Technik erst geschmolzen. Sie gehen dann nach Gasentwicklung und Abdestillation leichter flüchtiger Spaltprodukte in zwar dunklere, aber lösliche Produkte über. In Verbraucherkreisen ist nun die Ansicht allgemein verbreitet, daß Härte und Schmelzpunkt des geschmolzenen Produktes in einer gewissen Beziehung zu diesen Eigenschaften beim Naturkopal stehen müßten. In bezug auf die Härte ist dies zwar noch nicht nachgewiesen, aber auch noch nicht als falsch erkannt, in bezug auf den Erweichungspunkt oder, was dasselbe bedeutet, den Schmelzpunkt, ist diese Ansicht irrig. Der Erweichungspunkt solcher Kopalkolophonumsorten richtet sich nach dem Grade, bis zu dem man abdestilliert. Handelsübliche Kolophoniumproben des harten Zanzibarkopals erweichten nur wenig höher als solche von Manila oder Kauri, und ein eigens hergestelltes, weitgehend abdestilliertes Manilakopalkolophonium zeigte einen bedeutend höheren Durchbruchspunkt als Zanzibar- oder Sierra-Leone-Kolophonium.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Erweichungspunkt	
	Durchschnittswert	häufigste Werte
Bernstein	—	—
Bernstein, geschmolzen, Sorte I . .	103—108	104—106
Bernstein, geschmolzen, Sorte III . .	94—100	96—100
Zanzibar, gänsehäutig	—	—
Zanzibar, Sorte II	—	—
Zanzibar, geschmolzen	125—130	126—128
Sierra-Leone-Kiesel	—	—
Sierra-Leone-Kiesel, geschmolzen . .	120—130	122—128
Madagaskar	—	—
Lindikopal	—	—
Accrakopal	90—96	91—94
Manila, spritlösl.	109—115	110—113
Manila, geschmolzen	112—118	113—117
Manila, weitgehend abdestilliert . .	148—152	148—152
Kauri-Busch-Kopal	110—115	110—115

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Harzen. Eine Anzahl Harze wird nach ihr untersucht, und es wird festgestellt, daß sie anwendbar ist auf alle Harze mit Ausnahme der fossilen. Aus der Untersuchung ergibt sich, daß der Erweichungspunkt eines Kopalkolophoniums nur von der mehr oder weniger weit durchgeführten Destillation abhängt, dagegen zum Erweichungspunkt des Naturkopals in keiner Beziehung steht.

Der Einfluß von Wärme auf Mineralöl.

Erster Teil: Die Zersetzungsprodukte des Öls durch den elektrischen Lichtbogen.

Von Fritz Evers.

Mit 2 Textabbildungen.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Siemensstadt.

Eingegangen am 20. Oktober 1925.

Einleitung.

Man kennt seit langem die Tatsache, daß Temperaturen von etwa 150° und darüber schädigend auf raffinierte Mineralöle einwirken. Bei der Destillation der Rohöle wird zwar die Temperatur meist viel höher gesteigert; es werden jedoch die meisten Destillate einer Nachbehandlung unterzogen, die die bei der Destillation entstandenen schädlichen Umwandlungsprodukte wieder entfernt. Die Entwicklung der Industrie in neuer Zeit hat dazu geführt absichtlich Erdöl hohen Temperaturen auszusetzen, um damit einen Zerfall des kompliziert zusammengesetzten Molekülgemisches herbeizuführen. Die entstehenden Produkte sind meist zweierlei Art, einmal leicht siedende Anteile von niedrigem Molekulargewicht (Benzine) und andererseits hochsiedende oder nicht destillierbare von hohem Molekulargewicht (Schmieröl, Koks). Diesen Prozeß, der besonders in Amerika ausgearbeitet worden ist und der dort im großen angewandt wird, nennt man das Kracken des Mineralöles. Theoretisch stellt man sich den Vorgang als eine Disproportionierung der Ölbestandteile mittleren Molekulargewichtes in kleinere Bruchteile und größere Aggregations- oder Polymerisationsstücke unter dem Einfluß der Wärme vor.

Mit dieser Vorstellung ist nicht viel anzufangen: man hat keinerlei Anhaltspunkte dafür, wie groß das Molekül der zerfallenden Ölteilchen ist; man weiß nicht, welches der primäre Vorgang und welches die sekundären Vorgänge bei der Einwirkung der Wärme sind; man kennt nur die Auswirkungen des Prozesses, nicht aber seinen eigentlichen Verlauf. Aus dem Ergebnis der vielen Pyrosynthesen, die eine große Reihe von Forschern durchgeführt haben, wie z. B. die Bildung von Diphenyl aus Benzol, die Synthese komplizierter Ringsysteme aus einfacheren, läßt sich auf den Reaktionsverlauf bei der Krackung des Mineralöles nicht schließen. Denn die Pyrosynthesen verlaufen größtenteils im Dampfzustande, während die meisten Verfahren des Crackprozesses mit der flüssigen Phase arbeiten.

Nun ist ja die Veränderung von Mineralöl durch Wärme sicherlich eine Funktion der pro Zeiteinheit wirksamen Wärmemenge; setzen wir diese herab, so sinkt auch gleichzeitig der Grad der Veränderung des Mineralöls. Aber selbst bei geringen Wärmeintensitäten ist der Einfluß merkbar, und wenn die Wirkung der Wärme über

einen genügend langen Zeitraum verfolgt wird, so findet man erhebliche Veränderungen im Öl. So sucht man beim Klären von Öl die Wirkung der Zeit dadurch herabzusetzen, daß als Hilfsmittel zum Trocknen warme Luft von 80° benutzt wird. Beim Auskochen von fertigen Transformatoren unterstützt man die Entfernung des Wassers aus Kern und Öl durch Evakuieren des Trockenofens. Die Temperatur des Trockenofens wird möglichst niedrig gehalten und beträgt gewöhnlich etwa 120° bis 130°. Als höchstzulässige Temperatur, der man gereinigtes Mineralöl, das für Transformatoren und Schalter bestimmt ist, aussetzen darf, wird 100° angesehen. Natürlich richtet sich die zulässige Grenze der Erwärmung auch nach dem Zwecke, für den das Öl gebraucht werden soll. So müssen z. B. Heißdampfzylinderöle bei höheren Temperaturen beständig bleiben.

Sekundäre Ursachen, die im Verein mit erhöhter Temperatur auf Öl verändernd wirken, sind die Anwesenheit von Sauerstoff, die Oberflächenenergie poröser Stoffe und die Einwirkung von Metallen. Hierüber liegen aber bereits eine große Reihe von Arbeiten vor¹⁾.

Im folgenden soll nun berichtet werden über eine Reihe von Versuchen, die zur Aufklärung der Zersplitterung von Ölmolekülen durch Wärmeenergie und der Bildung des Schalterschlammes angestellt wurden. In einem Ölschalter entsteht beim Abschaltvorgang jedesmal ein Lichtbogen. Die Anordnung der Schaltelemente ist so ausgeführt, daß der Lichtbogen zwar möglichst schnell wieder erlischt, aber doch für kurze Zeit bestehen bleibt. In größeren Schaltern wird also auf diese Weise bei öfterem Schalten sehr viel Wärme entstehen und an das Öl abgegeben werden. Die intensive Wärmeentwicklung im Lichtbogen selber ist naturgemäß die Hauptursache der Veränderung des Öls, die nicht vermeidbare Erwärmung des Öls bei häufigem Gebrauch des Schalters wirkt beschleunigend und unterstützend auf die Zersetzungs Vorgänge im Öl ein. Es galt nun die Frage zu beantworten: was entsteht, wenn ein elektrischer Lichtbogen eine bestimmte Zeit lang unter Öl brennt? F. Schrottke²⁾ hat festgestellt, daß durch Einwirkung eines Lichtbogens auf Öl Wasserstoff, Acetylen und Äthylen entstehen. Dasselbe ist von Bauer³⁾ gefunden worden, der einige quantitative Messungen angestellt hat. Er findet eine stark wechselnde Zusammensetzung der Abgase, hat aber eine Isolierung der einzelnen Gasbestandteile nicht vorgenommen.

Versuchsanordnung.

Um eine genügend große Menge der Zersetzungsprodukte des Öls darzustellen, wählte ich folgende Apparatur. In einem zylindrischen Eisenkessel von 3 l Inhalt war eine Hochspannungsdurchführung öldicht durch den Boden und die zweite Elektrode durch den Deckel geführt. Diese Elektrode, Deckel und Gefäß wurden geerdet. Die angelegte Hochspannung betrug etwa 15000 Volt und 50 Perioden/sk. Der Deckel war luftdicht aufgeschraubt und enthielt 4 Öffnungen. Diese dienten zur Einführung

eines Thermometers, um die Öltemperatur zu beobachten,
eines Wassermanometers, zur Messung des Überdruckes,
eines Füllrohres und
eines Gasableitungsrohres.

¹⁾ F. Evers: Z. angew. Chem. Bd. 38, S. 659. 1925.

²⁾ F. Schrottke: E.T.Z. 1919, S. 623.

³⁾ B. Bauer: Bull. d. Schweiz. Elektr. Vereins 1917, S. 228.

Der Apparat wurde mit 3 l Öl gefüllt und der Lichtbogen durch Berührung der Elektroden gezündet. Die Länge des Lichtbogens betrug etwa 3 cm. Die entweichenden Gase wurden durch eine leere Vorlage geleitet und dann durch einen mit Glasringen gefüllten Turm geschickt, in dem ständig eine Brom-Bromkalium-Lösung hinabrieselte. Durch Gasanalyse wurde die quantitative Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kontrolliert (s. Abb. 1). Es entweicht aus dem Turm reiner Wasserstoff.

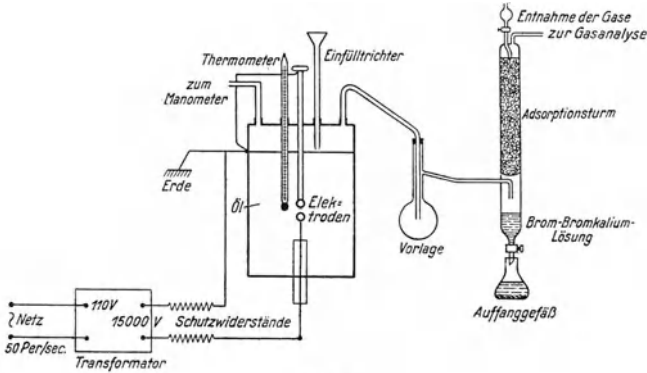


Abb. 1.

Versuchsergebnisse.

1. Gasförmige Zersetzungsprodukte.

Über die Zusammensetzung der entweichenden Gase wußte man bisher, daß sie Wasserstoff, Acetylen und Äthylen enthalten. Die Gasanalysen bestätigten erneut diese Zusammensetzung. So ergab z. B. eine Analyse des entweichenden Gases¹⁾

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	44,4%
Sauerstoff	0,9%
Wasserstoff	50,3%
Methan	1,0%
Stickstoff	3,4%

Es wurde anfangs vermutet, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein sehr kompliziertes Gemisch seien. Dies bestätigt sich aber nicht, denn die Destillation der aufgesammelten Bromide aus dem Adsorptionsturm zeigte, daß die ungesättigten Gase nur aus wenigen Stoffen bestanden.

Destillation der Bromide aus dem Adsorptionsturm.

Angewandt 240 g.

	Temperatur	Vakuum	Menge	Prozent	Bestandteil
Vorlauf. . . .	45—60°	—	20,00 g	8,3	Äther
1. Fraktion . .	31—33°	11 mm	9,50 g	4,0	Äthylenbromid
2. „ . . .	53—55°	11 „	6,85 g	2,8	braunes Öl
3. „ . . .	60—110°	11 „	2,10 g	0,9	braunes Öl
4. „ . . .	117—118°	11 „	172,00 g	71,7	Acetylentetrabromid
5. „ . . .	120—155°	11 „	10,20 g	4,1	gelbes Öl
Rückstand . .	—	—	3,00 g	1,2	schwarz, kristallinisch
Verlust . . .			16,35 g	7,0	
			240,00 g	100	

¹⁾ Vgl. dazu B. Bauer: loc. cit.

Bei der Rektifizierung der Fraktion 4 wurde gefunden:

	Temperatur	Vakuum	Menge	Bestandteil
Vorlauf. . . .	95—105°	8 mm	15,6 g	helles Öl
1. Fraktion . .	111—112°	8 „	117,09 g	Acetylentetrabromid
2. „ . . .	112,5—114°	8 „	11,0 g	} helle Öle
3. „ . . .	115—122°	8 „	8,8 g	
Rückstand . .			19,6 g	dunkel
			172,0 g	

Damit ist erwiesen, daß der Hauptteil der ungesättigten Gase aus Acetylen besteht. Daß auch Äthylen und Propylen, d. h. also niedrigere Olefine, im Gas enthalten sind, war zu erwarten. Aber alle solche Bruchstücke treten gegenüber dem Acetylen bei weitem zurück. Dabei muß ein Kohlenwasserstoff ausgenommen werden, der wohl gelegentlich beobachtet worden ist, dessen Natur und Bedeutung für den Ölschalterbetrieb aber bisher unbekannt geblieben ist. Er wird im folgenden als Kohlenwasserstoff des Bromides $C_6H_4Br_8$ bezeichnet. Den Geruch dieses Kohlenwasserstoffes hat Schrottke schon wahrgenommen¹⁾, als er einen druckfesten Ölschalter einem schweren Abschaltvorgang unterwarf. Er vergleicht den Geruch des Kohlenwasserstoffes dem durchgeschlagenen Bunsenbrenner oder rußender Petroleumlampen.

Das kristallinische Bromid aus den Zersetzungsgasen.

Es zeigte sich nämlich bei meinen Versuchen, daß während der Adsorption der Gase im Turm (Abb. 1) ein kristallinischer Körper abgeschieden wurde. Auch der Rückstand der Destillation war kristallinisch. Alle Kristalle wurden sorgfältig gesammelt. Ihr Gewicht betrug 9,2 g. Auf die oben angewandten 240 g flüssiges Bromid ergeben sich also 3,8% festes Bromid. Diese Kristalle schmolzen roh etwa bei 175°, einmaliges Umkristallisieren aus Chloroform ließ den Schmelzpunkt auf 181° steigen. Durch weiteres Umkristallisieren veränderte er sich nicht. Die Kristalle waren weiß und zeigten unter dem Mikroskop regelmäßige flache Sechsecke.

Die Analyse war recht schwierig auszuführen. Das Brom wurde nach Carius bestimmt, Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen mit Bleichromat.

Analyse des Bromids.

Brombestimmung:

1. 0,1218 g Substanz	gaben	0,2547 g AgBr
2. 0,0944 g „	„	0,1975 g „
3. 0,1293 g „	„	0,2722 g „
Berechnet für	Gefunden	
C ₆ H ₄ Br ₈	1.	2.
Br 89,38%	88,99%	89,03%
		89,59%

im Mittel findet man:

$$Br = 89,20\%.$$

Kohlenwasserstoffbestimmung.

1. 0,3332 g Substanz	gaben	0,0165 g H_2O	und	0,1334 g CO_2
2. 0,3048 g „	„	0,0140 g „	„	0,1050 g „
3. 0,1911 g „	„	0,0093 g „	„	—
4. 0,2459 g „	„	—	„	0,0832 g „
5. 0,1860 g „	„	0,0101 g „	„	0,0685 g „
6. 0,3170 g „	„	0,0167 g „	„	—
7. 0,1969 g „	„	0,0107 g „	„	0,0665 g „

¹⁾ F. Schrottke: E.T.Z. 1919, S. 628.

Berechnet für		Gefunden						
C ₆ H ₄ Br ₈		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	10,06%	10,92%	9,39%	—	9,23%	10,04%	—	9,21%
H	0,56%	0,55%	0,51%	0,54%	—	0,61%	0,59%	0,61%

im Mittel findet man:

$$C = 9,76\%, \quad H = 0,57\%.$$

Vergleicht man die gefundenen Mittelwerte mit den für die Formel $C_6H_4Br_8$ berechneten, so sieht man, daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen bleiben.

Tabelle 1.

Gefunden Mittelwerte	Berechnet $C_6H_4Br_8$	Differenz
C 9,76%	10,06%	— 0,30%
H 0,57%	0,56%	+ 0,01%
Br 89,20%	89,38%	— 0,18%

Immerhin sind die Abweichungen der einzelnen Werte von den berechneten noch zu groß, so daß die Formel $C_6H_4Br_8$ noch nicht exakt bewiesen ist. Ich teile sie daher hier unter allem Vorbehalt mit und werde, sobald die Analysen mit größeren Mengen neuen Materials wiederholt sind, darüber berichten. Über die Konstitution des Bromids sowie des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs läßt sich noch nichts aussagen. Anfangs wurde vermutet, daß das Bromid das 2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan vom F.P. 181° sei. Dieses ist von Duden und Lemme¹⁾ beschrieben und wurde nach deren Angaben aus Acetonylacetone hergestellt. Es zeigte einen konstanten F.P. von 182° bis $182,5^\circ$; aber die Mischschmelzpunkte mit dem Bromid $C_6H_4Br_8$ F.P. 181° lagen viel tiefer.

Tabelle 2.

Bromid	Flüssigkeits- punkt	Mischschmelz- punkt
1. $C_6H_4Br_8$ aus Öl G ₇ . . .	182°	} 182°
2. $C_6H_4Br_8$ aus Öl 1001 . . .	182°	
3. 2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan	182° — $182,5^\circ$	

Die Analyse von 2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan bestätigte ferner die Verschiedenheit der beiden Bromide. Auf den Zusammenhang des hypothetischen Kohlenwasserstoffs C_6H_4 mit dem Schlamm komme ich noch weiter unten zu sprechen.

2. Flüssige Zersetzungsprodukte.

Neben den gasförmigen Zersetzungsprodukten werden flüssige gebildet. Angesichts der außerordentlich komplizierten Zusammensetzung des Mineralöls kann man an eine Isolierung einzelner chemischer Individuen nicht denken. Es gelingt aber doch, etwas Klarheit über den thermischen Zerfall der Mineralölmoleküle zu erfahren, wenn man das Öl vor und nach der Behandlung unter denselben Bedingungen einer Vakuumdestillation unterwirft. In folgender Tabelle habe ich eine derartige Siedeanalyse zusammengestellt.

¹⁾ P. Duden u. R. Lemme: Bd. 35, S. 1338. 1902.

Tabelle 3.

Fraktion	Siedeintervall	Druck mm	Öl			
			vor der Einwirkung		nach der Einwirkung	
			Menge g	%	Menge g	%
Vorlauf . . .	140—160°	10	2,3	4,2	2,5	4,2
1. Fraktion . .	160—200°	10	8,1	14,9	16,5	27,5
2. „ . .	200—220°	10	13,9	25,5	16,0	26,7
3. „ . .	220—235°	10	23,0	42,2	13,4	22,3
Rückstand . .	—	—	7,2	13,2	7,9	13,1
Verlust . . .	—	—	—	—	3,7	6,1

Trägt man die Prozente Destillat als Funktion der Endtemperatur des Siedeintervalls auf, so erhält man zwei charakteristisch unterschiedene Kurven, wie dies das folgende Kurvenbild zeigt.

Man erkennt daraus, daß der Lichtbogen einen besonderen Einfluß auf die Kohlenwasserstoffe mittleren Molekulargewichtes ausübt. Die Kurve verschiebt sich nach niederen Siedepunkten. Die Menge des Rückstandes bleibt in beiden Versuchen konstant.

3. Feste Zersetzungsprodukte.

Als festes Zersetzungsprodukt tritt bei diesem Versuche ein schwarzer bis schwarzbrauner Schlamm auf. Er läßt sich meist glatt durch Filtration vom Öl trennen und mit Leichtigkeit durch Normalbenzin ölfrei auswaschen.

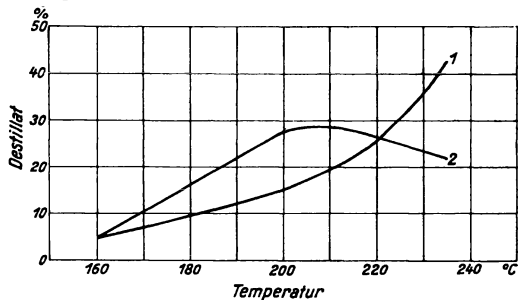


Abb. 2.

Die allgemeine Auffassung ging bisher dahin, daß man es hier mit feinverteiltem Ruß oder Kohlenstoff zu tun habe. Dies ist aber nicht der Fall. Dieser Schlamm enthält immer bestimmte Mengen Wasserstoff und etwas Sauerstoff. Man muß ihn wohl als ein Gemenge hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (möglicherweise Ringe von aromatischer Struktur) auffassen. Für die Erzeugung des Schlammes ist es gleichgültig, ob man nur Mineralöl dem Lichtbogen aussetzt. Man erhält denselben Schlamm auch aus Benzol, Dekalin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen. Wegen der komplexen und amorphen Natur des Schlammes stimmen die Elementaranalysen eines und desselben Präparates nicht mit der erreichbaren Genauigkeit überein. Der Schlamm ist in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Elementaranalyse verschiedener Schlamm.

Alle Analysen sind auf aschefreie Substanz berechnet.

a) Schlamm aus einem Braunkohlenöl Nr. G 7:

- 0,1493 g Substanz; 0,0366 g H₂O; 0,4698 g CO₂; 0,0037 g Asche
- 0,1684 g „ ; 0,0427 g „ ; 0,5512 g „ ; 0,0028 g „
- 0,1556 g „ ; 0,0354 g „ ; 0,5019 g „ ; 0,0044 g „

gefunden:

	1.	2.	3.	Mittelwert.
C	91,4%	90,8%	90,5%	90,9%
H	2,9%	2,9%	2,6%	2,8%
O	5,7%	6,3%	6,9%	6,3%

b) Schlamm aus einem Transformatoröl Nr. 1001.

1. 0,1810 g Substanz; 0,0474 g H_2O ; 0,6238 g CO_2 ; 0,0008 g Asche
 2. 0,1055 g „ ; 0,0239 g „ ; 0,3614 g „ ; 0,0003 g „

gefunden:

	1.	2.	Mittelwert.
C	94,4%	93,7%	94,1%
H	2,9%	2,5%	2,7%
O	2,7%	3,8%	3,2%

c) Schlamm aus Benzol:

1. 0,0980 g Substanz; 0,0366 g H_2O ; 0,3261 g CO_2 ; 0,0009 g Asche
 2. 0,1886 g „ ; 0,0533 g „ ; 0,6345 g „ ; 0,0015 g „

gefunden:

	1.	2.	Mittelwert.
C	91,6%	92,5%	92,0%
H	4,2%	3,2%	3,7%
O	4,2%	4,3%	4,3%

Betrachtet man die Mittelwerte der Analysen, wie sie in nachstehender Tabelle nochmals aufgeführt sind,

Tabelle 4. Mittelwerte der Analysen.

Öl Nr.	G 7	1001	Benzol
C	90,1%	93,9%	92,0%
H	2,8%	2,7%	3,7%
O	7,1%	3,4%	4,3%

so fällt der geringe Gehalt an Sauerstoff auf. Das ist auch ganz natürlich, denn der Schlamm entsteht ja im sauerstofffreien Medium. Ferner zeigt die Analyse aufs deutlichste, daß jeder dieser Schlamme einen bestimmten Prozentsatz Wasserstoff enthält.

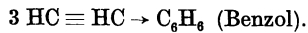
Über die Eigenschaften des Schlammes, insbesondere seine Verseifbarkeit, werde ich später auf Grund eines größeren Versuchsmaterials berichten.

Auf S. 328 habe ich auf die mutmaßliche Beziehung des Kohlenwasserstoffs, der dem Bromid $C_6H_4Br_2$ zugrunde liegt, mit dem Schlamm hingewiesen. Daß hier eine Beziehung besteht, läßt sich wohl nicht mehr leugnen. Denn öffnet man z. B. den Apparat, in dem sich das behandelte Öl befindet, so nimmt man einen ganz charakteristischen Geruch wahr; das Öl riecht wie eine qualmende Petroleumlampe¹⁾. Genau so riechen auch die entweichenden Gase, ehe sie mit Brom in Berührung kommen. Acetylen und Äthylen riechen ganz anders; da nun in einigermaßen größeren Mengen nur das Bromid $C_6H_4Br_2$ aus dem Gas gebildet wird, so ist eine Entstehung von Schlamm aus diesem noch hypothetischen Kohlenwasserstoff wahrscheinlich, weil man nämlich aus einem Öl, das diesen stark riechenden Kohlenwasserstoff enthält, ebenfalls einen Schlamm erzeugen kann, der den obigen Schlammen äußerlich ganz ähnlich ist.

Über die Versuche, die bisher mit diesem Kohlenwasserstoff angestellt wurden, um seine Konstitution zu ermitteln, kann ich erst später berichten, weil seine Isolierung in zur Untersuchung ausreichender Menge bisher sehr große Schwierigkeiten bereitet hat. Sichergestellt ist nur, daß er eine dreifache Bindung enthält. Mit ammoniakalischer Kuprolösung erhält man aus dem mit Lichtbogen behandelten Öl einen rotbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen explosiv ist.

¹⁾ F. Schrottke: loc. cit.

Nun haben alle Acetylenkohlenwasserstoffe die Neigung zur Polymerisation z. B.



Durch Erwärmen wird dieser Prozeß wie alle chemischen beschleunigt. Erwärmt man z. B. ein mit Lichtbogen behandeltes Öl, nachdem man es sauber filtriert hat, so beobachtet man sehr bald eine Trübung und nach einiger Zeit scheiden sich reichliche Mengen eines braunen Schlammes aus. Gleichzeitig damit wird der Geruch des Öls schwächer, und wenn er verschwunden ist, hört auch die Schlamm-bildung auf.

Die gleiche Erscheinung beobachtet man auch, wenn man ein filtriertes Öl nach der Behandlung mit dem Lichtbogen bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Nach etwa 14 Tagen beginnt die Schlamm-bildung und setzt sich so lange fort, als das Öl noch riecht.

Nachstehend führe ich einige der Analysen von solchem Schlamm auf:

a) Schlamm aus Öl Nr. 1001 durch Polymerisation bei 150° entstanden.

0,1644 g Substanz; 0,1096 g H₂O; 0,4567 g CO₂; 0,0228 g Asche;

gefunden:

C	88,0%
H	8,9%
O	3,1%

b) Schlamm aus Benzol, entstanden bei gewöhnlicher Temperatur unter Luft-abschluß:

1. 0,1457 g Substanz; 0,0534 g H₂O; 0,3681 g CO₂; 0,0000 g Asche

2. 0,0392 g „ ; 0,0210 g „ ; 0,1029 g „ ; 0,0001 g „

gefunden:

	1.	2.	Mittelwert
C	68,9%	71,8%	70,4%
H	4,1%	6,0%	5,1%
O	27,0%	22,2%	24,5%

c) dasselbe wie unter b, nur unter Luftzutritt:

0,1057 g Substanz; 0,0474 g H₂O; 0,2464 g CO₂; 0,0005 g Asche;

gefunden:

C	63,9%
H	5,0%
O	31,1%

d) Schlamm aus Dekalin unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur ent-standen.

0,0618 g Substanz; 0,0372 g H₂O; 0,1533 g CO₂; 0,0012 g Asche;

gefunden:

C	69,0%
H	6,9%
O	24,1%

Mit Ausnahme des Schlammes unter a) enthalten diese Schlamme sehr viel Sauerstoff.

Es scheint so, als ob es gleichgültig ist, ob man die Luft abschließt oder nicht; vgl. Analyse b) und c). Jedenfalls geht aus diesen Analysen hervor, daß der Bildungs-prozeß des Schlammes in einem Ölschalter nicht so einfach sein kann.

Entstehung des Schlammes.

Analysiert man die Vorgänge beim Behandeln von Öl mit einem Lichtbogen genauer, so kommt man zu folgender Anschauung.

Im Lichtbogen herrscht eine sehr hohe Temperatur. Hier werden die Ölmoleküle zerschlagen und zerfallen einerseits in die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, andererseits in den festen Schlamm. Dieser wird im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, worauf die Analysen auf S. 331 hindeuten. Man wird diesen Prozeß als Krackprozeß ansehen können.

Eine weitere Ursache, die schlammbildend wirkt, ist das Auftreten des Kohlenwasserstoffs des Bromids $C_6H_4Br_2$. Die Temperaturdifferenz zwischen Lichtbogen und der Gefäßwand ist sehr groß. Schon wenige Zentimeter vom Lichtbogen ab kann man nur noch mit einem empfindlichen Thermometer eine Temperaturerhöhung feststellen. Es ist sicher, daß durch die Wärmeströmung das Öl dauernd in Bewegung bleibt und am Lichtbogen entlang geführt wird. Dann hat der Kohlenwasserstoff des Bromids $C_6H_4Br_2$ Gelegenheit, sich zu polymerisieren, wenn er in Gebiete höherer Temperatur gelangt¹⁾. Es entsteht also eine zweite Sorte Schlamm in der Art, wie der Schlamm aus dem Öl Nr.1001 bei 150° erhaltene. Schließlich gelangt immer etwas Luft in den Apparat. Der Kohlenwasserstoff, der dem Öl den charakteristischen Geruch erteilt, ist aber sehr sauerstoffempfindlich. Einige wenige Gramm dieses Kohlenwasserstoffs, die einmal durch Abdestillieren bei niedriger Temperatur im Hochvakuum aus mit Lichtbogen behandeltem Öl erhalten worden waren, gingen in Berührung mit Luft in wenigen Minuten in einen braunen Schlamm über. Bisher hat nur die äußerst geringe Menge des Kohlenwasserstoffs ein genaues Studium dieser interessanten Reaktion verhindert.

So haben wir also für die Entstehung von Lichtbogenschlamm drei Entstehungsmöglichkeiten: er bildet sich

1. durch Dehydrierung aus dem Öl unter der Einwirkung der hohen Temperatur des Lichtbogens,
2. durch Polymerisation eines bisher noch unbekannten Acetylen-Kohlenwasserstoffes unter der Einwirkung mäßiger Temperatur im Öl und
3. durch die Einwirkung geringer Mengen Sauerstoff auf den unbekannten Acetylen-Kohlenwasserstoff.

Das Gemenge dieser Produkte bildet den Schlamm, wie man ihn bei jedem Schaltvorgang in einem Ölschalter erhält. Damit erklärt sich auch der mehr oder weniger hohe Sauerstoffgehalt des Schlammes in meinen Versuchen, denn je nachdem, ob viel oder wenig Sauerstoff während des Prozesses in das Öl gelangt, wird der Schlamm mehr oder weniger sauerstoffhaltig sein. Die Ölschalter werden bekanntlich nie ganz mit Öl gefüllt, und die Luft hat meist ungehinderten Zutritt. Das ist der Grund, warum man bei der Analyse von Schlamm aus im Betrieb befindlichen Schaltern immer Zahlen erhält, die denen auf S. 331 unter b) bis d) aufgeführten Zahlen entsprechen.

4. Kolloidchemie des Schlammes.

Die Teilchengröße der Schlammpartikel scheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen wechselnd zu sein. Es ließ sich feststellen, daß die Brenndauer des Lichtbogens resp. die Zeit, während der das Öl dem Lichtbogen ausgesetzt war, einen Einfluß auf die Teilchengröße ausübt. So ergab ein Öl, dessen Schlammengen in Abständen von 24 Stunden Brenndauer gemessen worden, eine zunehmende Dispersität

¹⁾ Vgl. dazu Analyse a) S. 331.

des Schlammes. Nach 24 Stunden Brenndauer ließen sich noch etwa 6 g Schlamm aus 31 Öl isolieren, nach 48 Stunden nur noch wenige Milligramme, und nach 72 Stunden lief das schwarz gefärbte Öl durch jedes Filter hindurch, ohne einen Filterrückstand zu hinterlassen. Ein anderer Versuch, der unter denselben Bedingungen wie der eben erwähnte durchgeführt wurde, nur mit dem Unterschied, daß der Lichtbogen rund 120 Stunden brennen blieb, ohne daß der Apparat geöffnet wurde, ergab bei der Aufarbeitung wieder ein entgegengesetztes Bild. Die einzelnen Schlammteilchen waren so grob dispers, daß sich das Öl mit Leichtigkeit durch ein gewöhnliches Filter von dem Schlamm trennen ließ. Möglicherweise spielen hier elektrokataphoretische Einflüsse mit und bewirken bei ausgedehnterer Versuchsdauer eine Zunahme der Teilchendurchmesser und damit eine Flockung des Schlammes. Eine Bestätigung dieser Vermutung erblicke ich in dem Ergebnis des folgenden Versuches. Ein Öl, in dem etwa 90 Stunden ein Lichtbogen gebrannt hatte und das vollkommen schwarz und getrübt durch jedes Filter hindurchlief, wurde in eine flache Schale gegossen, in der zwei scheibenförmige Elektroden von 20 cm Durchmesser im Abstand von 2,5 cm angebracht waren. Beim Anlegen einer Gleichspannung von etwa 30 000 V/cm geriet die Oberfläche des Öls in lebhafte Bewegung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wurde der Versuch abgebrochen. Der mittlere Durchmesser der Schlammteilchen war durch die Elektrokataphorese so groß geworden, daß der Schlamm durch ein Faltenfilter von dem Öl getrennt werden konnte.

Filtriert man einen koagulierten Schlamm, so zeigt sich, daß er Öl in nennenswerten Mengen adsorbiert enthält. Äußerlich betrachtet sieht ein solcher Schlamm wie ein schwarzes Gelatinegel aus. Es gelingt nicht durch Pressen das Öl von dem Schlamm zu trennen.

Schlämmt man den Schlamm mit Benzin auf, so sedimentiert sich der Schlamm nur sehr langsam. Durch wiederholtes Aufschlännen läßt sich aber allmählich eine Konzentrationsänderung des Öls im Schlamm herbeiführen und so Öl und Schlamm voneinander trennen. Der Schlamm bildet dann eine harte, leicht pulverisierbare Masse, die in Öl nicht mehr quillt. Die verschiedenen Schlammte, deren Analyse ich auf S. 331 mitgeteilt habe, sind auf diese Weise vom Öl befreit worden.

Daß das vom gequollenen Gel zurückgehaltene Öl nicht ein besonderer Bestandteil des Gel-Schlammes selber ist, sondern nur adsorbiertes Öl, ergab eine besondere Untersuchung, die bestätigte, daß das vom Schlamm durch Filtration entfernte Öl identisch mit dem vom Schlamm durch Extraktion mit Benzin erhaltenen war.

Asche.

Es bleiben noch einige Worte zu sagen über die Zusammensetzung der Asche. Die Anordnung meiner Apparatur ist ähnlich der von Bredig über die Zerstäubung der Metalle. Das Dispersionsmittel Öl hat eine niedrige Dielektrizitätskonstante von 2,3 bis 2,5. Nach Versuchen, die ich über Dispergierung von Metallen in Dispersionsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante angestellt habe, gelingt es zwar, Metalle kolloid im Öl zu verteilen, aber nicht mit der bei diesen Versuchen angewandten Apparatur. Die Elektroden bestehen aus Kupfer und zeigen nur sehr wenig Abbrand. Die in den Apparat geschickte Energie, in Watt gemessen, ist an den Elektroden nur klein. Deswegen ist ein Auftreten von Kupfer im Schlamm nicht sehr wahrscheinlich. Es ist bisher auch niemals in den Schlamm aus meinen Versuchen sowie aus technischen Schlamm Kupfer nachzuweisen gewesen, trotzdem ich eifrig danach ge-

sucht habe. Vielmehr ergab sich, daß die Asche der meisten Schlamme in der Hauptsache aus Eisenoxyd und etwas Kieselsäure bestand. Ich neige vorläufig zu der Annahme, daß das Eisenoxyd rein mechanisch durch Adsorption in den Schlamm gelangt ist. Wie man durch Petroleum von verrosteten Eisenflächen flache Schüppchen von Eisenoxyd ablösen kann, so wird auch der eiserne Kessel etwas Eisenoxyd an das Öl abgeben, das dann an der Oberfläche des Schlammes adsorbiert wird.

Zusammenfassung.

Es werden die Zersetzungsprodukte von Mineralöl, in dem ein elektrischer Lichtbogen während bestimmter Zeit bestanden hat, beschrieben. Das Auftreten eines neuen Acetylen-Kohlenwasserstoffs wird beobachtet, sein Zusammenhang mit dem Schlamm erörtert und schließlich die Bildung und Zusammensetzung von Ölschalterschlammen chemisch und kolloidchemisch untersucht.

Namenverzeichnis.

[Die fettgedruckten Ziffern beziehen sich auf die Hefte, die anderen Zahlen auf die Seiten.]

- Abderhalden, E. v. **1**, 259.
 Abegg, R. **2**, 113, 121, 154.
 Addicks **1**, 101.
 Ahrberg, Fritz **2**, 95ff.
 Almy, J. **2**, 69.
 Alterthum **2**, 235.
 Archbutt, S. L. **1**, 93.
 Arndt, H., **1**, 114ff.
 Arrhenius, S. **1**, 298.
 Aschoff, H. **2**, 188, 198.
 Askenasy, P. **2**, 188.
 Auerbach, F. **2**, 154.
 Austin, **2**, 195.
 Auwers, O. v. **2**, 266ff.
- Backhaus**, Herm. **1**, 33ff.; **2**, 205ff., 209ff., 222.
 Baerwald, H. **1**, 140.
 Bahr, E. v. **1**, 245.
 Bauer, B. **2**, 325f.
 Bauer, K. H. **2**, 191, 294f., 301.
 Bauer, O. **1**, 69ff., 114ff., **2**, 237.
 Bauschinger, J. **1**, 74, 84, 89.
 Beckinsale, S. **1**, 69.
 Becquerel, A. **2**, 111.
 Bengough **2**, 226, 258, 261ff.
 Benischke, G. **2**, 74.
 Belucci, J. **2**, 306f.
 Bloch, O. **1**, 185.
 Blondel, A. **1**, 238.
 Bodländer, G. **2**, 225, 227ff.
 Bornemann **1**, 110, 281.
 Bortkewitsch, L. v. **1**, 253.
 Brown **1**, 260.
 Browne, Th. **2**, 112, 131.
 Brunner, L. **2**, 169.
 Buff **2**, 111.
 Burger, H. **2**, 94.
 Burnham, E. J. **2**, 67.
 Busch, Wilh. **2**, 5.
- Cailletet, L. **2**, 274.
 Carpenter, C. St. **2**, 235, 241.
 Carpenter **1**, 110.
 Carson, J. R. **2**, 209.
 Cauchy **1**, 204.
 Christensen, O. **1**, 274.
 Christoffel, E. B. **1**, 200.
 Claude, G. **1**, 137.
 Cloez **2**, 289f., 292.
 Coehn, A. **2**, 112.
- Crandall, J. B. **2**, 201.
 Czochralski, J. **1**, 82, 93; **2**, 231f., 234, 251, 253.
- Dällenbach** **1**, 160.
 Daeves, K. **2**, 266.
 Desch, C. H. **1**, 117.
 Deutsch, W. **2**, 211.
 Dorno, **1**, 266.
 Duden, P. **2**, 328.
- Edwards** **1**, 110.
 Eibner, A. **2**, 290, 294.
 Elam, C. F. **2**, 235, 241.
 Emde-Jahnke **1**, 203.
 Engelhardt, V. **2**, 112, 119, 157.
 Erlwein, Gg. **1**, 297.
 Escombe **1**, 260.
 Estorff, W. **1**, 25.
 Ettisch, M. **2**, 236.
 Evers, Fritz **2**, 324ff.
- Fahrian**, W. **2**, 289ff., 313.
 Faraday, M. **2**, 4.
 Fechheimer, C. F. **1**, 197.
 Field, A. B. **1**, 168.
 Fischer, Emil J. **2**, 171ff.
 Fischer, Emil **2**, 159, 167.
 Fischer, Hellmut **2**, 158ff.
 Fischer, H. **1**, 281, 284.
 Fokin, J. **2**, 289, 292.
 Ford **1**, 116.
 Förster, F. **2**, 123.
 Francé **1**, 274.
 Friese, Edmund **2**, 1.
 Friese, Robert M. **2**, 1ff., 69.
 Fuß, V. **1**, 93.
- Gaarz, Wilh. **2**, 95ff.
 Gayler **1**, 93f.
 Gehrts, A. **1**, 149, 161.
 Geiß, W. **1**, 69, **2**, 246.
 Gerdien, H. **1**, 59ff.
 Gerecke **1**, 160.
 Gerlach, M. **1**, 297.
 Gewecke, H. **1**, 91ff.
 Gibbs, J. **2**, 195.
 Goehring, H. **2**, 209.
 Gontermann, G. **2**, 266.
 Gooch, F. A. **2**, 195.
 Greinacher, H. **1**, 214.
- Groß, R. **2**, 231, 236, 238f.
 Grün **2**, 294.
 Grüß, Heinz **2**, 105ff.
 Grüß, Joh. **2**, 284ff.
 Grützner, B. P. v. **1**, 4.
 Guillet, L. **1**, 91.
 Günther-Schulze, A. **1**, 127, 151, 160.
 Gürtler, W. **1**, 91, 118f.
 Gyemant, Andreas **2**, 68ff.
- Haase**, Carl **1**, 69ff., 75, 86; **2**, 237f., 256.
 Hänsel, Günther **2**, 111ff.
 Hampe, J. **2**, 135.
 Harder **1**, 277.
 Harries, C. D. **2**, 8, 294.
 Hauson, D. **1**, 93f., 116.
 Hausser, K. W. **1**, 233.
 Heffter **2**, 284f.
 Heiden **1**, 277.
 Helmholtz, H. v. **1**, 1, 5, 6; **2**, 5, 206.
 Henning, F. **1**, 242.
 Herberts, K. **2**, 295, 301.
 Hertz, G. **1**, 126.
 Heyn, E. **1**, 69ff., 75, 86; **2**, 237f., 256.
 Hiltner **1**, 274.
 Hodgson **1**, 151.
 Hofmann, A. W. v. **2**, 171, 183.
 Hohorst, Georg **1**, 91.
 Holborn, L. **1**, 91ff.
 Holde, D. **2**, 286.
 Holm, Ragnar **1**, 14ff.
 Holm, R., u. Störmer, R. **1**, 15, 23, 25ff.
 Homén, Th. **2**, 89, 94.
 Höpfner, K. **2**, 111f., 131.
 Hornbostel, E. M. v. **2**, 207.
 Hosenfeld, M. **2**, 112, 119, 157.
 Hugel **2**, 294.
- Jaeger, Robert **1**, 233ff.
 Jahnke-Emde **1**, 203.
 Jehiney, Mc. **2**, 292.
 Jenkins **2**, 292.
 Jette, E. **1**, 110.
 Illig, Kurt **2**, 157.
 Johnson, F. **1**, 115f., 119, 123.
 Jokibe, Kei **1**, 116ff.

- Joos, G. 1, 126.
Issendorf, Jürgen v. 1, 124ff., 135.
Ibnardi, Th. 2, 106.
Jubitz, Werner 1, 59ff.
- Kametaka** 2, 289, 292.
Kann, H. 1, 186.
Keinath, G. 1, 132.
Kertscher, F. 1, 258ff.
Kilp, W. 2, 119, 142.
King, 1, 272.
Kitt 2, 293.
Kittler, E. 2, 2, 3, 6.
Klonowski, G. 2, 188.
Knorr, L. 2, 186.
Koeh, Lisel 1, 109ff.; 2, 226, 229, 257ff.
Kollo, C. 2, 182.
Kolthoff, J. 2, 189.
Kopczynski, Theodor 1, 185ff.
Kopecky, J. 2, 94.
Körber, F. 1, 84, 89; 2, 230, 253.
Koref, F. 2, 231, 239ff.
Krämer-Sarnow 2, 321.
Kranz, Memmingen 1, 275.
Krapp, Karl 1, 162ff.
Krause, G. 2, 209.
Krauß, Kurt 2, 9ff.
Kronstein 2, 292, 315f.
Krumhaar 2, 316.
Kühnel, R. 1, 115f.
Kulenkampf, H. 1, 126.
Küpfmüller, K. 2, 209.
- Langmuir, J. 1**, 125, 135f., 142, 145, 147, 150, 152, 160.
Lasche, O. 2, 258f., 264.
Latour, M. 1, 238.
Lea Carey 2, 171, 180.
Ledebur-Bauer 1, 114; 2, 231.
Lemme, R. 2, 328.
Lemmermann 1, 298.
Lent, H. 1, 240.
Lenz, W. 2, 111.
Liebreich, E. 1, 148; 2, 225f.
Liebreich, O. 2, 225f., 228, 258.
Liempt, J. A. M. v. 1, 69.
Lischwitz, Michael 1, 167.
Lohnis 1, 274.
Lossow, v. 2, 5.
Lubberger (-Rückle) 1, 252.
Ludwik 1, 72, 88; 2, 253.
Luft, Familie 2, 1.
Lundegardh 1, 277, 284.
Luther, R. 2, 154.
- Maaß** 2, 225f., 228, 258.
Majima R. 2, 289f., 292.
Mansuri, O. A. 2, 241.
Manzetti, R. 2, 306.
Maquenne 2, 289ff.
Marcusson, R. 2, 291, 293f., 313f.
- Masing, Georg 1, 69ff., 74ff., 91ff., 109ff., 113ff.; 2, 225ff., 230ff., 244ff., 257ff., 267.
Matteucci 2, 111.
Maucksch, G. 2, 238.
Mauksch, Wilh. 1, 74ff.; 2, 244ff., 274ff.
Maxwell, J. 2, 4.
Mendelssohn-Bartholdy, Felix 2, 1.
Mendius, O. 2, 171, 181.
Merz-Price 2, 95ff.
Merz, V. 2, 294.
Meyenburg, v. 1, 291.
Meyer, E. 2, 180.
Miething, Katharina 2, 225ff., 263.
Möbius 2, 122.
Möhring, H. G. 2, 2.
Möllendorf, W. v. 1, 82, 2, 253.
Moeller, Max 1, 239ff.
Molisch 1, 272.
Moore, H. 1, 69.
Morrell, R. G. 2, 296, 300.
Mott-Smith jr., H. 1, 160.
Muir, M. 1, 74, 84.
Müller, Erich 2, 191, 193.
Munzert 2, 294.
Muth, H. 1, 57.
- Nagel, Werner** 2, 284ff., 321ff.
Natalis, F. 1, 185, 189ff.; 2, 61.
Naumann, Erich 2, 198.
Negelein, E. 1, 260f.
Negri, G. de 2, 285.
Newbury, E. D. 1, 197.
Nishikawa 2, 236.
Nitzsch, Werner 2, 75ff.
Noether, F. 1, 224.
Normann 2, 290, 293.
Noß, F. 2, 120.
- Oberhoffer** 2, 235.
Oertel, K. 2, 235.
Oeser 2, 171, 181.
Osahara 2, 236.
- Peek, F. W.** 1, 16, 24.
Peters, L. 1, 151.
Peters, Wilh. 1, 197ff.
Phragmen, G. 1, 110.
Pinkoff 2, 193.
Pirani, M. 2, 33.
Pocock, L. C. 2, 207.
Pogg 2, 111.
Polanyi, M. 1, 87, 102; 2, 231f., 235f.
Proust 2, 113.
- Quincke, Gg.** 2, 111.
- Rathje** 2, 289.
Reinau, E. H. 1, 258ff.
- Reiser, Hans 2, 319.
Remy, H. 1, 263.
Renault 2, 111.
Renz, C. 2, 172, 180.
Richardson, O. W. 1, 151.
Riedel, Fr. 1, 281.
Riegger, H. 1, 1, 33f.; 2, 200f., 209, 224.
Riemann-Weber 1, 201, 220.
Roeren, C. 1, 220.
Rogowski, W. 1, 168.
Rosenhain, W. 1, 93.
Rudeloff 1, 74.
Rückle, Gottfried 1, 250ff.
Rüdenberg, R. 1, 168f., 172, 177, 180, 216, 221f.; 2, 61ff.
Rukop, H. 1, 238.
Rummel, K. 1, 239.
- Sachs, G.** 1, 202; 2, 251.
Sackur, O. 2, 188.
Sacia, C. F. 2, 201.
Sanzin 2, 13.
Saubere, R. 1, 277.
Sourlati, G. 2, 285.
Schack, A. 1, 239ff.
Schapring, v. 2, 290, 293.
Scharowsky, G. 1, 220.
Scheffers, Helmut 1, 233f.
Scheij, L. T. C. 2, 306.
Schenkel, M. 1, 124, 142, 160, 186.
Schlömlich, O. 1, 204f.
Schmick, Hans 1, 239ff.
Schmid, Th. 2, 231.
Schmidt, C. 1, 272.
Schmidt, H. 1, 242.
Schmidt, Karl 2, 1ff.
Schottky, W. 1, 23, 124f., 135, 137, 140, 142, 145, 152f., 160f.
Schrottke, F. 2, 325, 327, 330.
Schuch, Karl Aug. 2, 188ff.
Schuckert A.-G. 2, 3.
Schulze, A. 1, 91.
Schumann, W. O. 1, 15, 24, 224.
Schumann 2, 293.
Schwaiger, A. 2, 61.
Schwarz, H. A. 1, 200f.
Scott-Taggart 1, 238.
Seefehlner 2, 16.
Seeliger, R. 1, 127, 139, 161.
Seligmann-Ziehe 2, 286, 291.
Selle 2, 107.
Sennelier 1, 277.
Siemens, Werner v. 1, 297.
Siemens, William v. 1, 297.
Siemens & Halske 2, 3, 8.
Siemens-Schuckertwerke 2, 3, 8.
Silva, R. D. 2, 181.
Smith, L. 2, 169.
Spitzer, F. 2, 167.
Stephan, Ed. 1, 260.
Stock, E. 2, 286.

Stockdale 1, 109. Stoklasa, J. 1, 259, 293. Stoll, F. 1, 160. Stoll (u. Willstätter) 1, 260. Storbeck, O. 2, 225, 227 ff. Störmer, R. 1, 15. Strahl, 2, 14. Stritzl, P. v. 2, 34. Stumpf, C. 1, 2, 4, 6, 9, 10, 12. Taegener, W. 2, 188. Tammann, G. 1, 91, 101 f., 112, 121; 2, 241, 258. Taylor, T. G. 1, 211. Thoma, H. 2, 61. Thomas, K. 1, 240. Townsend, J. 1, 24. Traube, W. 2, 180, 182, 187. Treadwell, F. P. 2, 193, 195.	Trendelenburg, F. 1, 1 ff.; 2, 200 ff., 205 ff. Tschugajew, L. 2, 187. Tunkel, Manfred 1, 214 ff. Turner, L. B. 1, 238. Ulzer, F. 2, 285. Vahle, W. 1, 233. Vincent, C. 2, 171. Vollenbruck, O. 1, 116. Wagner, K. W. 1, 46; 2, 69, 209. Wagner, Richard 2, 7. Walde, Hermann 2, 188 ff. Warburg, O. 1, 260 f. Wawrziniok 1, 78. Weber-Riemann 1, 201. Wehnelt, A. 1, 148. Weinschenk, A. 2, 317.	Weißenberg, K. 2, 236. Werner, A. 2, 182, 187. Westgren, A. 1, 110 f. Wieland 1, 89; 2, 230. Wien, M. 2, 210. Wills, A. 1, 137. Willstätter, R. 1, 260, 281. Wittka 2, 294. Wolff, H. 2, 286, 288, 294, 319. Wollny, E. 2, 77, 94. Wunder, W. 1, 91 ff. Wurstemberger, v. 2, 258, 264. Wurtz, A. 2, 171 f., 181. Yensen, T. D. 2, 266, 272. Zenneck, J. 1, 238, 2, 207. Zimmermann, Cl. 2, 169. Zipperer, L. 1, 8. Zobel, O. J. 2, 209.

Sachverzeichnis.

[Die fettgedruckten Ziffern beziehen sich auf die Hefte, die anderen Zahlen auf die Seiten.]

- Ackerboden, Zustand und Veränderung der Struktur **2**, 75ff.
- Äthanolamin **2**, 172, 176, 179, 183.
- Äthylamin **2**, 171, 173, 179f.
- Äthylendiamin **2**, 172, 175, 179, 181f.
- Akustische und physiologische Beobachtungen am Lautsprecher **2**, 205ff.
- Akustische Vorgänge bei der Konsonantbildung **1, 5ff.**
- Allylamin **2**, 172, 174, 179ff.
- Aluminium, angelassen, Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit **1**, 99.
- , ausgeglüht, Kaltziehen **1**, 100.
- , kaltgerekt, elektr. Leitvermögen **1**, 91ff.
- Kupfer-Legierungen, Konstitution **1**, 109ff.
- , rekristallisiertes. Einfluß der Erhitzung **1**, 95.
- Silicium-Legierungen, Konstitutionsdiagramm **1**, 94.
- Aminbasen, aliphatische, Verhalten zu Metallsalzlösungen **2**, 171ff.
- Analytische Betriebskontrolle bei der Permanganatdarstellung **2**, 188ff.
- Anlauf- und Bremsvorgang bei Asynchronmotoren mit Wirbelstromläufer **1**, 167ff.
- Antimon, kathodisches Verhalten **2**, 145.
- Antipyrin **2**, 172, 178, 184ff.
- Arbeitsübertragung, elektr., auf große Entfernungen **2**, 2, 8.
- Aureol-Lampe **2**, 8.
- Ausgleichsvorgänge an kurzen Siebketten **2**, 209ff.
- Ausstellung, internationale elektrische, Frankfurt a. M. **2**, 2.
- Ayrton-Feder **2**, 6.
- Bahnmotor**, Charakteristik **2**, 9ff.
- Bauschinger-Effekt (Messing) **1**, 75, 87, 90; **2**, 243, 245ff.
- Bayreuth **2**, 7f.
- Benzimidazol **2**, 172, 178, 179, 184ff.
- Benzylamin **2**, 172, 177, 183f.
- Betriebskontrolle, analytische bei der Permanganatdarstellung **2**, 188ff.
- Blatthaller **2**, 200, 202f.
- Bleche, silizierte, magnetische Eigenschaften **2**, 266ff.
- Bleinachweis **2**, 165f.
- Blockseigerung, umgekehrte **1**, 113ff.
- Bodenatmung, Durchschnittswerte, bei verschiedener Bearbeitung **1**, 284.
- Bodenbakterien **1**, 259, 271ff.
- Bodenstruktur und Wasserkapazität **2**, 79f.
- Bodensubstanz als physikalischer Körper **2**, 76f.
- Boden und Luft **2**, 80ff.
- Bühne, Licht und Farbe **2**, 8.
- Bühnenbeleuchtung **2**, 7, 8.
- Charakteristik des Bahnmotors **2**, 9ff.
- der Dampflokomotive **2**, 13.
- Chinesisches Holzöl **2**, 284ff.
- Chlorophyll als Katalysator **1**, 261.
- Cholin **2**, 172, 176, 179, 183.
- Collidin **2**, 172, 177, 183f.
- Dampfmaschine**, Schnellläufer **2**, 2.
- Darmstadt, Elektrotechnisches Institut **2**, 3.
- , Technische Hochschule **2**, 2.
- Dehnung, plastische (Messing) **1**, 74ff.
- Deltaglocke **2**, 6.
- Diäthylamin **2**, 171, 173, 179f.
- Dielektriken, flüssige, Durchschlag **2**, 68ff.
- Differentialschutz nach Merz-Price **2**, 95ff.
- Differentialstromrelais **2**, 98ff.
- Dilatometer **1**, 68.
- Dimethylamin **2**, 171, 173, 179f.
- Dimethylpyrazol **2**, 172, 178f., 184ff.
- Diphenylthiocarbazon, Metallverbindungen, Verwendbarkeit zur Analyse **2**, 158ff.
- Diprophylamin **2**, 172, 174, 179, 181.
- Dirichletsches Prinzip **1**, 200.
- Drehstromanlage, Stalleg-Donauesschingen **2**, 6.
- Drehstromgeneratoren, Spannungsregelung **2**, 61ff.
- Durchschlag flüssiger Dielektriken, Theorie **2**, 68ff.
- Durchschlagsfestigkeit von Isolierölen **2**, 8.
- Effektverlustformel** (Korona) **1**, 17ff.
- Eigenspannungen, Messing **1**, 69ff.; **2**, 244ff.
- Einfluß von Wärme auf Mineralöl **2**, 324ff.
- Einleiterstromwandler **2**, 104.
- Elaostearinsäure, α und β - **2**, 295ff.
- Elektr. Arbeitsübertragung auf große Entfernungen **2**, 2, 8.
- Elektrische Ausstellung, internationale, Frankfurt a. M. **2**, 2.
- Elektrisches Leitvermögen des kaltgerekten Aluminiums **1**, 91ff.
- Elektrolyte, kupferchlorürhaltige **2**, 111ff.
- Encephalitis lethargica **2**, 8.
- Energetik der Wandströme in Quecksilberdampfentladungen **1**, 124ff.
- Energieübertragung Lauffen-Frankfurt **2**, 2.
- Entzinkung von Messing bei der Korrosion **2**, 257ff.
- Erstarrungsschema von Mischkristallen **1**, 113.
- Fallschirm** **2**, 1.
- Fernsprechwesen, Zusammensetzung und Teilung von Verkehrsmengen **1**, 250ff.
- Festigkeitseigenschaften, Messing, bei Dehnung und Stauchung **1**, 74ff.
- Feuergase, Strahlung **1**, 239ff.
- Flachringdynamo **2**, 6.
- Frankfurt a. M.-Lauffen, Energieübertragung **2**, 2.

- Gehör, Richtungsempfindung **2**, 207.
 Gewandhausorchester Leipzig **2**, 1.
 Gleichstromanker, Vorgänge im, bei Entnahme von Wechsel- und Mehrphasenströmen **2**, 8.
 Glyoxalin **2**, 172, 178f., 184ff.
 Graphisch-rechnerische Methode zur schnellen Lösung von Wechselstromaufgaben **1**, 185ff.
 Grenzen der voreilenden Belastung von Turbosynchrongeneratoren **1**, 162ff.
 Grundfrequenz des Stimmbandklanges **1**, 7, 11.

Hartfeuerporzellan **2**, 7, 9.
 — (Isolatoren) **2**, 8.
 Harze, Erweichungspunkt **2**, 321ff.
 Heavisidesche Regel **2**, 211, 224.
 Heptylamin **2**, 172, 174, 181.
 Hermsdorfer Porzellanfabrik **2**, 6f.
 Hexamethylentetramin **2**, 172, 175, 179, 182.
 Hitzdraht-Spiegel-Instrument **2**, 6, 8.
 Hochspannungsisolatoren **2**, 7, 9.
 Hochspannungsleitungen, Koronamessungen **1**, 25ff.
 —, Korona, Theorie **1**, 14ff.
 Höhensonne **2**, 8.
 Hörner-Funkenlöcher **2**, 6.
 Holzöl, chinesisches **2**, 284ff.
 Hysteresis, Gesetz **2**, 8.

 Internationale elektrische Ausstellung Frankfurt a. M. **2**, 2.
 Isoamylamin **2**, 172, 174, 179, 181.
 Isohexylamin **2**, 172, 174, 181.
 Isolieröle, Durchschlagsfestigkeit **2**, 8.

Kadmium, Nachweis **2**, 166.
 Kaltgerecktes Aluminium, elektr. Leitvermögen **1**, 91ff.
 Kaltreckung, Rundmessung, Eigenspannungen **1**, 69ff.
 Kathodisches Verhalten von Antimon **2**, 145ff.
 — — von Silber **2**, 149ff.
 Klangaufzeichnung, objektive **1**, 1ff.; **2**, 202.
 Klangbilder **2**, 202.
 Klangverteilung der Vokale **1**, 2ff.; **2**, 203.
 Kobalt, Nachweis **2**, 164.
 Kohlensäuregehalt der Luft in einem Weizenfelde **1**, 278.
 — — —, 24stündiger Gang über bepflanzten Boden **1**, 280.
 Kohlensäureresttheorie von Reinau **1**, 277.
 Kohlensäure, Umwandlung in der Landwirtschaft **1**, 258ff.
 Compoundmotoren (Bahnen) **2**, 37ff.
 Kondensatormikrophon, objektive Klangaufzeichnung **1**, 1ff.; **2**, 200ff.
 Konsonantbildung, akustische Vorgänge **1**, 5ff.
 Konsonant L **1**, 5ff.
 — M und N **1**, 10.
 — R **1**, 11.
 Konservatorium Leipzig **2**, 1.
 Konstitution der Kupfer-Aluminium-Legierungen **1**, 109ff.
 Konstitutionsdiagramm der Al-Si-Legierungen **1**, 94,
 Korngröße, Einfluß auf magnetische Eigenschaften silizierter Bleche **2**, 266ff.
 Koronamessungen an Hochspannungsleitern **1**, 25ff.
 Korona, Theorie **1**, 14ff.
 Korrosion von Messing, Entzinkung **2**, 257ff.
 Kristallvergütung bei Metallen **2**, 230ff.
 Kupfer-Aluminium-Legierungen, Konstitution **1**, 109ff.
 Kupferchlorürhaltige Elektrolyte **2**, 111ff.
 Kupferchlorür, Reaktion mit Messing **2**, 225ff.
 Kupferelektrolyse **2**, 111ff.
 Kupfer, Nachweis **2**, 164.
 Kurzschlußläufermotoren **1**, 167.

Landwirtschaft, Umwandlung der Sonnenenergie usw. **1**, 258ff.
 Lauffen-Frankfurt, Energieübertragung **2**, 2.
 Lautsprecher, akustische und physiologische Beobachtungen **2**, 205ff.
 Lautsprecheruntersuchung, objektive Methode **2**, 200ff.
 Lazarett Siemensstadt **2**, 7.
 Lazarettzug **2**, 7.
 Leipzig **2**, 1.
 Leitfähigkeit des Aluminiums **1**, 91ff.
 Leitvermögen, elektr., des Aluminiums **1**, 91ff.
 Licht und Farbe auf der Bühne **2**, 8.
 Lufthemd der Pflanze **1**, 275.
 Luft und Boden **2**, 80ff.

Manganatoxydation **2**, 189.
 Mangan, Trennung von Zink **2**, 168f.
 Maxima und Minima von Vektorfunktionen **1**, 189ff.
 Messing, Brinellhärte bei Erhitzung **1**, 76.
 —, Dehnung und Stauchung **1**, 74ff.
 —, Eigenspannungen **1**, 69ff.; **2**, 244ff.
 —, Entzinkung bei der Korrosion **2**, 257ff.
 —, plastisch gedehnt und gestaucht **2**, 244ff.
 —, Reaktion mit Kupferchlorür **2**, 225ff.
Metallsalzlösungen und aliphatische Aminbasen **2**, 171ff.
 Methode, objektive zur Lautsprecheruntersuchung **2**, 200ff.
 Methylamin **2**, 171, 173, 179f.
 Methylhydrazin **2**, 172, 175, 182.
 Mineralöl, Einfluß von Wärme **2**, 324ff.
 Mischkristalle, Erstarrungsschema **1**, 113.
 Musikübertragung **2**, 205ff.

 Nadelgleichrichter, Schwingungsvorgänge **1**, 214.
 Nahrungsmittel, Nährwert usw. **2**, 7, 8.
 Neurin **2**, 172, 176, 179, 183.
 Nikotin **2**, 172, 177, 179, 184.

Objektive Klangaufzeichnung **1**, 1ff.
 Offenbach a. M. **2**, 1.
 Offenbacher Maschinenfabrik und Eisengießerei **2**, 2.

Pariser Weltausstellung 1900, Starkstromtechnik **2**, 8.
 Permanganatdarstellung, analytische Betriebskontrolle **2**, 188ff.

- Physiologische und akustische Beobachtungen am Lautsprecher 2, 205ff.
 Pikolin 2, 172, 177, 179, 183f.
 Piperidin 2, 172, 177, 179, 183f.
 Piperazin 2, 172, 177, 183f.
 Porzellan als Isolier- und Konstruktionsmaterial 2, 8.
 Porzellanisolatoren, Hartfeuerporzellan 2, 6, 8.
 Propylamin 2, 171, 174, 179, 181.
 Propylendiamin 2, 172, 175, 179, 181f.
 Prüfungskommission der internationalen elektrischen Ausstellung Frankfurt a. M. 2, 2.
 Quecksilberdampfentladungen, Wandströme, Energetik 1, 124ff.
 Quecksilber-Eichstand 2, 274ff.
 Quecksilber-Nachweis 2, 164f.
 Raumakustik 2, 205ff.
 Rechnerisch-graphische Methode zur Lösung von Wechselstromaufgaben 1, 185ff.
 Reihenschlußmotor (Bahnen) 2, 30ff., 59.
 Rekristallisation und Erholung bei Metallen 2, 230ff.
 Residuumsatz von Cauchy 1, 204.
 Richtungsempfindung des Gehörs 2, 207.
 Röhrengalvanometer, hochempfindliches, mit Gleichstromrückkopplung 1, 233ff.
 Rundmessing, kaltgereckt, Eigenspannungen 1, 69ff.
 Schnelläufer-Dampfmaschine 2, 2.
 Schnellzüge auf Steilrampen 2, 23f.
 Schwingungsvorgänge bei Nadelgleichrichtern 1, 214ff.
 Siebe, dreigliedrige 1, 38.
 —, viergliedrige 1, 41.
 —, fünfgliedrige 1, 48.
 Siebketten 1, 48.
 —, Ausgleichsvorgänge 2, 209ff.
 Silicierte Bleche, magnetische Eigenschaften 2, 266ff.
 Sonnenenergie, Umwandlung in der Landwirtschaft 1, 258ff.
 Spannungen, innere (Messing) 1, 74ff.
 Spannungsregelung großer Drehstromgeneratoren 2, 61ff.
 Stalleg-Donauerschingen, Drehstromanlage 2, 6.
 Starkstromtechnik auf der Weltausstellung Paris 1900 2, 8.
 Starnberger See 2, 5.
 Stauchung (Messing) 1, 74ff.
 Stimmbandklang, Grundfrequenz 1, 7, 11.
 Strahlung der Feuergase 1, 239ff.
 Stromwandler kleiner Leistung, Differentialschutz 2, 95ff.
 —, Einleiter- 2, 104.
 Technische Hochschule Darmstadt 2, 2f.
 Technische Hochschule München 2, 3.
 Temperaturabhängige elektrische Widerstände, Herstellung 2, 105ff.
 Temperaturgang verschieden bearbeiteten Bodens in verschiedener Tiefe 1, 287.
 Temperaturverteilung in den Nuten von Zweistabwicklungen 1, 197ff.
 Teslamaschine 2, 3.
 Tetraäthylammoniumhydroxyd 2, 172, 176, 179, 182f.
 Tetramethylammoniumhydroxyd 2, 172, 176, 179, 182f.
 Tetramethylmethyldiamin 2, 172, 175, 179, 182.
 Tetrapropylammoniumhydroxyd 2, 172, 176, 179, 182f.
 Theorie des Durchschlages flüssiger Dielektriken 2, 68ff.
 Theorie der Korona 1, 14ff.
 Triäthylamin 2, 171, 173, 179f.
 Trimethylamin 2, 171, 173, 179f.
 Trimethylsulfoniumhydroxyd 2, 172, 178f., 184ff.
 Trimethyltrimethylen-triamin 2, 172, 175, 182.
 Turbo-Synchrongeneratoren, Grenzen der vor-eilenden Belastung 1, 162ff.
 Umwandlung der Sonnenenergie, des Wassers und des Kohlenstoffes in der Landwirtschaft 1, 258ff.
 Urazol 2, 172, 178, 184ff.
 Vektorfunktionen, Maxima und Minima 1, 189ff.
 Verfestigung des plastisch gedehnten und gestauchten Messings 2, 244ff.
 Verkehrsmengen, Zusammensetzung und Teilung, im Fernsprechwesen 1, 250ff.
 Vernisol 2, 318.
 Vokale, Klangverteilung 1, 2ff.
 Wärmeausdehnung, Messungen 1, 59ff.
 Wärme, Einfluß auf Mineralöl 2, 324ff.
 Wärmeintensität, mittlere, Tagesgang f. Potsdam 1, 266.
 Wasserhaushalt verschieden bearbeit. Böden 1, 290.
 Wasser, Umwandlung, in der Landwirtschaft 1, 258ff.
 Wattmeter mit Spiegelablesung 2, 8.
 Wechselstromaufgaben, schnelle Lösung 1, 185ff.
 Weltausstellung Paris 1900, Starkstromtechnik 2, 8f.
 Widerstände, elektr., raumtemperaturabhängige, Herstellung 2, 105ff.
 Zentralen, elektr., Bau und Betrieb 2, 8.
 Zink, Nachweis 2, 162f.
 —, quantitative Bestimmung 2, 167f.
 —, Trennung von Mangan 2, 168f.
 Zustand und Veränderung der Struktur des Ackerbodens 2, 75ff.
 Zweistabwicklungen, Temperaturverteilung in den Nuten 1, 197ff.