

17. Band / 3. Heft

Wissenschaftliche Veröffentlichungen  
aus den Siemens-Werken

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische  
Forschungsarbeiten der Siemens-Werke

 Springer

# Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken

Siebzehnter Band  
1938



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

## Inhaltsübersicht.

### Erstes Heft.

	Seite
P. O. Schupp: Zur Physik der dielektrischen Verluste . . . . .	1
F. H. Müller: Dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten in ungleichförmigem Felde . . . . .	20
R. Strigel: Über die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs in Öl in ungleichförmigem Felde . . . . .	38
W. Nagel u. R. v. Have: Zur katalytischen Oxydation fetter Öle . . . . .	48
W. Büssem, C. Schusterius u. K. Stuckardt: Über die Konstitution des Steatits . . . . .	59
R. Störmer: Der Wärmeausgleich in geschichteten Werkstoffen . . . . .	90
B. v. Borries u. E. Ruska: Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes . . . . .	99
B. v. Borries, E. Ruska u. H. Ruska: Übermikroskopische Bakterienaufnahmen . . . . .	107

### Zweites Heft.

W. Dannöhl: Über Legierungen aus Eisen, Kupfer und Molybdän . . . . .	1
H. Bumm u. H. G. Müller: Untersuchungen über den Mechanismus der Ausscheidungsvorgänge an Eisen—Nickel—Kupfer-Legierungen . . . . .	14
H. Schulze: Über die magnetische Nachwirkung in schwachen Wechselfeldern. I. Karbonyleisen im rekristallisierten Zustand . . . . .	39
H. Schulze: Über die magnetische Nachwirkung in schwachen Wechselfeldern. II. Abhängigkeit der Nachwirkung von Karbonyleisen vom mechanischen Zustand . . . . .	59
H. Schulze: Über die magnetische Nachwirkung in schwachen Wechselfeldern. III. Der Einfluß von Anlaßglühungen auf den entmagnetisierten Zustand von Karbonyleisen . . . . .	68
O. v. Auwers: Weitere Untersuchungen über die magnetische Bindung. Beiträge zum Stereomagnetismus. 4. Mitteilung . . . . .	74

### Drittes Heft.

A. v. Timaschew: Anfachung von Schwingungen bei Synchronmaschinen durch Labilität der Erregermaschine . . . . .	1
A. Kooß: Die Ausgleichsvorgänge beim Einschalten einer Tiefnutwicklung . . . . .	19
H. Prinz: Thermisches Verhalten von Öltransformatoren bei Klemmenkurzschlüssen . . . . .	29
H. P. Fink: Untersuchung über die Entstehung von Kontaktbögen . . . . .	45
G. Mierdel: Über die Energieumsetzung durch Elektronenstoß in Edelgassäulen . . . . .	71
E. Spenke: Die Frequenzabhängigkeit des Schroteffektes im Falle sehr starker Gegenspannungen . . . . .	85
E. Spenke: Über den Einfluß einer geringen Ionenemission aus einer Glühkathode auf den Schroteffekt . . . . .	94
C. Hailer: Über den Entladungsvorgang und die Ionenausbeute der Kanalstrahlentladung . . . . .	115
W. Schütze: Massenspektroskopische Untersuchungen von Wasserstoff- und Helium-Kanalstrahlen . . . . .	135

### Viertes Heft.

M. Steenbeck: Über ein Verfahren zur Erzeugung intensiver Röntgenlichtblitze . . . . .	1
F. Lieneweg: Die Anzeigeverzögerung von Thermometern. II. Teil . . . . .	19
A. W. Müller: Zur Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung dipolfreier Reingase . . . . .	33
R. Holm: Über die auf die wirkliche Berührungsfläche bezogene Reibungskraft . . . . .	38
R. Holm: Eine Bestimmung der wirklichen Berührungsfläche eines Bürstenkontaktes . . . . .	43
M. Kornetzki: Zur Deutung des Zusammenhanges zwischen Elastizitätsmodul und Dämpfung ferromagnetischer Stoffe . . . . .	48
H. Bumm u. H. G. Müller: Über den Zusammenhang der Ausscheidungsvorgänge mit der magnetischen Härte bei Dauermagnetlegierungen der Systeme Eisen-Nickel-Aluminium und Eisen-Nickel-Kupfer . . . . .	63
Namenverzeichnis zu Band XVII, Heft 1 . . . . .	74
Sachverzeichnis zu Band XVII, Heft 1 . . . . .	77

# Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken

## XVII. Band

Erstes Heft (abgeschlossen am 25. Februar 1938)

Mit 77 Bildern

Unter Mitwirkung von

Rudolf Bingel, Bodo von Borries, Wilhelm Büssem, Heinrich von Buol,  
Wilhelm Eitel, Robert Fellingner, Fritz Feßel, August Ganghofer,  
Hans Gerdien, Rolf von Have, Friedrich Heintzenberg, Gustav Hertz,  
Kurt Illig, Emil Otto Kieffer, Christian König, Carl Köttgen, Karl  
Küpfmüller, Fritz Lüschen, Hans Ferdinand Mayer, F. Horst Müller,  
Werner Nagel, Ernst Ruska, Helmut Ruska, Walter Schottky, Paul  
O. Schupp, Carl Schusterius, Richard Schwenn, Richard Siebeck, Hermann  
von Siemens, Rudolf Störmer, Robert Strigel, Karl Stuckardt,  
Richard Swinne, Julius Wallot, Paul Wiegand

herausgegeben von der

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten  
der Siemens-Werke



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1938

ISBN 978-3-662-22744-2 ISBN 978-3-662-24675-7 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-24675-7

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1938 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1938**

## Vorwort.

Im vorliegenden ersten Heft des XVII. Bandes der Wissenschaftlichen Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken werden überwiegend Werkstofffragen behandelt.

Der größere Teil dieses Heftes ist den Isolierstoffen gewidmet. Es beginnt mit einer kritischen, umfassenden Untersuchung von P. O. Schupp „Zur Physik der dielektrischen Verluste“. Die gemeinsamen Grundgedanken der Inhomogenitätstheorie von K. W. Wagner und der Dipoltheorie von P. Debye, die sich aus ihnen ergebenden Folgerungen, sowie die Unterscheidungsmerkmale zwischen ihnen werden besonders am Modell des Zweischichtenkondensators und an verschiedenen Beispielen behandelt.

Es folgt eine Arbeit von F. H. Müller über „Dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten in ungleichförmigem Felde“, in der auf Grund molekulartheoretischer Betrachtungen die Debyesche Theorie der Molekularpolarisation auf inhomogene Felder erweitert wird. Die anschließende Mitteilung von R. Strigel „Über die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs in Öl in ungleichförmigem Felde“ ergänzt die früher in diesen Veröffentlichungen XVI, 1 (1937) S. 38 und XV, 3 (1936) S. 1 erschienenen Mitteilungen desselben Verfassers.

Dann berichtet W. Nagel und R. v. Have in der Arbeit „Zur katalytischen Oxydation fetter Öle“ über deren Prüfung mittels des ursprünglich für Mineralöle eingeführten Oxydatoren von F. Evers und R. Schmidt [diese Veröffentlichungen V, 2 (1926) S. 211; VII, 1 (1929) S. 343; IX, 1 (1930) S. 357] unter Verwendung verschiedener Katalysatoren.

W. Büssem, C. Schusterius und K. Stuckardt behandeln in einer grundlegenden Untersuchung „Über die Konstitution des Steatits“ diesen heute in der Elektrotechnik als elektrischer Isolierstoff viel verwendeten keramischen Werkstoff. Die bei seinem kristallinen Bestandteil, dem Magnesiummetasilikat, in besonderen Fällen vorkommenden Zerfallserscheinungen werden geklärt. Eingegangen wird außer auf die kristalline Phase auch auf die Glasphase, die erst eine Stabilisierung der technischen Steatitmassen ermöglicht.

Die folgende rechnerische Arbeit „Der Wärmeausgleich in geschichteten Werkstoffen“ von R. Störmer ist einer für Wärmeschutzmittel wichtigen Frage gewidmet.

Den Abschluß des Heftes bilden zwei Mitteilungen über ein neues Entwicklungsgebiet, und zwar eine „Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes“ von B. v. Borries und E. Ruska und „Übermikroskopische Bakterienaufnahmen“ von B. v. Borries, E. Ruska und H. Ruska. Das hier behandelte magnetische Elektronenmikroskop wird als „Übermikroskop“ bezeichnet, da die mit ihm erzielten Auflösungen (bis 10  $\mu$ ) über die mit sichtbarem Licht erhaltbaren (bestenfalls 160  $\mu$ ) weit hinausgehen.

Berlin-Siemensstadt, im März 1938.

**Zentralstelle für wissenschaftlich-technische  
Forschungsarbeiten der Siemens-Werke.**

## Inhaltsübersicht.

	Seite
P. O. Schupp: Zur Physik der dielektrischen Verluste . . . . .	1
F. H. Müller: Dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten in ungleichförmigem Felde . . . . .	20
R. Strigel: Über die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs in Öl in ungleichförmigem Felde . . . . .	38
W. Nagel u. R. v. Have: Zur katalytischen Oxydation fetter Öle . . . . .	48
W. Büssem, C. Schusterius u. K. Stuckardt: Über die Konstitution des Steatits . . . . .	59
R. Störmer: Der Wärmeausgleich in geschichteten Werkstoffen . . . . .	90
B. v. Borries u. E. Ruska: Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes . . . . .	99
B. v. Borries, E. Ruska u. H. Ruska: Übermikroskopische Bakterienaufnahmen. . . . .	107

---

Anfragen, die den Inhalt dieses Heftes betreffen, sind zu richten an die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten der Siemens-Werke, Berlin-Siemensstadt, Verwaltungsgebäude.

# Zur Physik der dielektrischen Verluste.

Von **Paul O. Schupp.**

Mit 15 Bildern.

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG  
zu Siemensstadt.

Eingegangen am 31. Dezember 1937.

## Einleitung.

Die fortschreitende Entwicklung der Fernmeldetechnik zu immer höheren Frequenzen stellt an die Isolierstoffe Anforderungen, wie sie im gleichen Maße in der Niederfrequenz- oder Starkstromtechnik nicht nötig sind. Insbesondere sind es die dielektrischen Verluste, welche die Verwendungsfähigkeit des einen oder anderen Dielektrikums im Kabel-, Kondensatoren- oder Apparatebau maßgebend beeinflussen, wo es darauf ankommt, die Dämpfung möglichst gering zu halten. Andererseits macht man sich gerade die Höhe der dielektrischen Verluste bzw. die durch sie hervorgerufene Erwärmung technisch zunutze, indem man z. B. Papiere, Hölzer u. dgl. im Hochfrequenzfeld eines Kondensators trocknet. Ihre größte Bedeutung hat diese Technik heute in der dielektrischen Erwärmung des menschlichen Körpers, der sogenannten Kurzwellentherapie, gefunden. Aber noch von einer dritten Seite, nämlich der des Chemikers, beginnt man den dielektrischen Verlusten steigende Aufmerksamkeit zu schenken, um mit ihrer Hilfe Aufschlüsse über den Bau von Molekeln bzw. den Ablauf chemischer Reaktionen zu erhalten. Hier stehen wir zwar in den ersten Anfängen einer Entwicklung, und die bisherigen Ergebnisse lassen noch nicht erkennen, wie weit sich hieran berechnete Hoffnungen knüpfen lassen, doch zeigen die zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Zeit, welch großes Interesse man diesem Problem entgegenbringt.

Trotz dieser technischen Bedeutung sind unsere Anschauungen über die Natur der dielektrischen Verluste heute noch keineswegs einheitlich. Zwar haben sich im wesentlichen zwei Vorstellungen durchgesetzt, die mit dem Namen K. W. Wagner und P. Debye verknüpft sind, doch ist es oft sehr schwer zu entscheiden, besonders wenn über die Zusammensetzung oder chemische Struktur des betreffenden Dielektrikums nichts Näheres bekannt ist, welche von diesen Theorien formal zu gleichen Ausdrücken führen, so daß die Messung der dielektrischen Verluste als Funktion von Frequenz und Temperatur allein nicht ohne weiteres immer zum Ziele führt. Ist jedoch die chemische Struktur einigermaßen bekannt, so sind wir auf Grund unserer heutigen molekulartheoretischen Kenntnisse über den Bau der Materie meist in der Lage, die richtige Deutung zu finden. Dabei wird eine vollständige Ableitung



und Besprechung der Verhältnisse am Modell des Zweischichtenkondensators wertvolle Hinweise bringen. Wie sich so eine gewisse einheitliche Erkenntnis über die Natur der dielektrischen Verluste ergibt, soll im Folgenden näher ausgeführt werden.

### Der Begriff „dielektrischer Verlust“.

Es ist hier notwendig, zunächst einige Begriffsbestimmungen klarzustellen. Der Begriff „dielektrischer Verlust“ wird in seiner Anwendung heute leider nicht ganz einheitlich gehandhabt. Nach den Bestimmungen des VDE und AEF bezeichnet man als dielektrischen Verlust jeden Leistungsverbrauch, den ein Dielektrikum unter Spannung aufnimmt, gleichgültig wie er ursächlich zu erklären ist. Dagegen bezeichnet man im allgemeinen Sprachgebrauch als dielektrischen Verlust nur den Anteil des Leistungsverbrauches unter Wechselfspannung, der sich nach Abzug der Ableitungsverluste, z. B. durch Messung mittels Gleichspannung, ergibt. An sich ist eine solche Trennung vernünftig. Es sollen also die „dielektrischen Verluste“ als Oberbegriff beibehalten und in Ableitungsverluste und Wechselstromverluste getrennt werden.

### Ableitungsverluste<sup>1)</sup>.

Jeder Kondensator mit einer konstanten Ohmschen Ableitung parallel zu seinen Klemmen (Bild 1) hat einen frequenzunabhängigen Verlust

$$p = U^2 \cdot G, \quad (1)$$

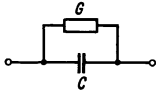


Bild 1. Kondensator  $C$  mit Ableitung  $G$ .

und sein Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$ , als das Verhältnis von reellem zu imaginärem Stromanteil, ist umgekehrt proportional der Frequenz:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega C} \quad (\omega = \text{Kreisfrequenz}), \quad (2)$$

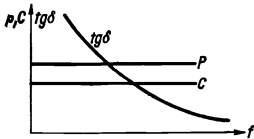


Bild 2. Kapazität  $C$ , Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$  und Verlust  $p$  als Funktion der Frequenz  $f$  für einen Kondensator mit Ableitung.

Die Kapazität ist frequenzunabhängig (Bild 2).

Aus der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon'$  und der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  kann man den Ableitungsverlustwinkel unmittelbar bestimmen. Es ist

$$C = \frac{\varepsilon' \cdot F}{d} \quad (3)$$

$$G = \frac{F \cdot \kappa}{d} \quad (4)$$

und infolgedessen

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega C} = \frac{\kappa}{\varepsilon' \cdot \omega}. \quad (5)$$

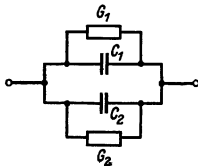


Bild 3. Zwei Kondensatoren mit Ableitung parallel.

Diese Gleichung, die für einen Plattenkondensator abgeleitet ist, gilt im übrigen für jede beliebige Kondensatorform, d. h. die geometrischen Abmessungen der Fläche  $F$  und der Dicke  $d$  fallen immer heraus [1].

Bei Parallelschaltung mehrerer solcher Kondensatoren und Ableitungen (Bild 3) findet man für zwei Kondensatoren

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1 \cdot \operatorname{tg} \delta_1 + C_2 \cdot \operatorname{tg} \delta_2}{C_1 + C_2} \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Sämtliche Rechnungen in diesem und den folgenden Abschnitten beziehen sich auf konstante Spannung  $U$ .

oder allgemein für  $n$  Kondensatoren

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1 \cdot \operatorname{tg} \delta_1 + C_2 \cdot \operatorname{tg} \delta_2 + \dots + C_n \cdot \operatorname{tg} \delta_n}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} \quad (7)$$

Dabei ist  $\operatorname{tg} \delta$  für die gleiche Frequenz immer kleiner als der größte und größer als der kleinste der Teilverlustwinkel<sup>1)</sup>.

Eine weitere Art von Verlusten, die zwar nicht als Ableitungsverluste zu bezeichnen, aber den Ableitungsverlusten sehr ähnlich sind, entstehen bei der Reihenschaltung von Kapazität und Widerstand (Bild 4). Der Verlustwinkel

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega C}{G} \quad (8)$$

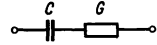


Bild 4. Kondensator und Widerstand in Reihe.

ist proportional der Frequenz. Den Verlust berechnet man aus

$$\mathfrak{N} = U^2 \cdot \mathfrak{G}, \quad (9)$$

wo

$$\mathfrak{G} = \frac{G \cdot j \omega C}{G + j \omega C}$$

ist, und bei Betrachtung des reellen Teiles folgt:

$$p = U^2 \cdot G \cdot \frac{\omega^2 C^2}{G^2 + \omega^2 C^2}$$

$$p = U^2 \cdot G \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta}} \quad (10)$$

Für

$$\omega \rightarrow 0 : p_0 = 0$$

$$\omega \rightarrow \infty : p_\infty = U^2 G ;$$

d. h. bei hohen Frequenzen ist  $C$  praktisch kurz geschlossen, und die ganze Spannung liegt am Widerstand. Die Kapazität ist frequenzunabhängig (Bild 5). Für die Reihenschaltung mehrerer Kondensatoren und Widerstände (Bild 6) findet man bei zwei Gliedern

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1 \cdot \operatorname{tg} \delta_2 + C_2 \cdot \operatorname{tg} \delta_1}{C_1 + C_2} \quad (11)$$

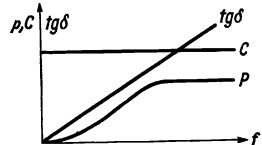


Bild 5. Kapazität, Verlustwinkel und Verlust als Funktion der Frequenz für Kondensator und Widerstand in Reihe.

oder allgemein bei  $n$  Gliedern

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{\operatorname{tg} \delta_1}{C_1} + \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{C_2} + \dots + \frac{\operatorname{tg} \delta_n}{C_n}}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n}} \quad (12)$$

Auch hier ist  $\operatorname{tg} \delta$  für die gleiche Frequenz kleiner als der größte und größer als der kleinste der Teilverlustwinkel<sup>2)</sup>.

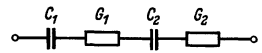


Bild 6. Zwei Kondensatoren mit Widerständen in Reihe.

<sup>1)</sup>  $\operatorname{tg} \delta_n$  sei der größte,  $\operatorname{tg} \delta_1$  sei der kleinste:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_n \left( C_1 \frac{\operatorname{tg} \delta_1}{\operatorname{tg} \delta_n} + C_2 \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{\operatorname{tg} \delta_n} + \dots + C_n \right)}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} = \frac{\operatorname{tg} \delta_1 \left( C_1 + C_2 \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{\operatorname{tg} \delta_1} + \dots + C_n \frac{\operatorname{tg} \delta_n}{\operatorname{tg} \delta_1} \right)}{C_1 + C_2 + \dots + C_n}$$

dann ist

$$\operatorname{tg} \delta < \operatorname{tg} \delta_n$$

$$\operatorname{tg} \delta > \operatorname{tg} \delta_1$$

also

$$\operatorname{tg} \delta_1 < \operatorname{tg} \delta < \operatorname{tg} \delta_n .$$

<sup>2)</sup> Beweis analog <sup>1)</sup>.

### Der Zweischichtenkondensator.

Die Ableitungsverluste sind dadurch gekennzeichnet, daß die Kapazität von der Frequenz unabhängig ist. Betrachtet man jedoch folgendes Schaltbild (Bild 7), welches das Ersatzbild eines Zweischichtenkondensators mit verlustfreiem und verlustbehaftetem Dielektrikum darstellt, so ist:

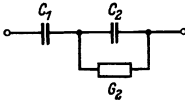


Bild 7. Kondensator und Kondensator mit Ableitung in Reihe.

und bei Einführung von

$$\mathcal{G} = \frac{j\omega C_1(j\omega C_2 + G_2)}{j\omega(C_1 + C_2) + G_2}. \quad (13)$$

Durch Trennung von Reellem und Imaginärem erhält man:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega \cdot C_2 G_2}{G_2^2 + \omega^2 C_2(C_1 + C_2)}$$

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{G_2}{\omega C_2} \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{1 + \frac{C_2}{C_1}(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}. \quad (14)$$

Der Gesamtverlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$  dieses Ersatzbildes steigt bei tiefen Frequenzen mit  $\omega$  und fällt bei hohen Frequenzen umgekehrt mit  $\omega$ . Dazwischen wird er ein Maximum haben, und zwar in den Bereichen, in denen  $\operatorname{tg} \delta_2$  durch 1 geht.  $\operatorname{tg} \delta$  ist immer kleiner als  $\operatorname{tg} \delta_2$ , was leicht einzusehen ist, da in Gl. (14) der Nenner immer größer als der Zähler ist. Weiter läßt sich zeigen, daß die Gesamtkapazität als Funktion der Frequenz zwischen zwei Endwerten sich bewegt, und zwar in dem Sinne, daß der tieferen Frequenz der höhere Kapazitätswert entspricht. Das Gebiet größter Kapazitätsänderung liegt im Bereich des maximalen Verlustwinkels. Man findet aus Gl. (13) durch Betrachtung des Imaginärteils:

$$C = \frac{C_1 \cdot G_2^2 + \omega^2 C_1 \cdot C_2 (C_1 + C_2)}{G_2^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}. \quad (15)$$

Für

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0: \quad C_0 &= C_1 \\ \omega \rightarrow \infty: \quad C_\infty &= \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}. \end{aligned}$$

Den Verlust kann man wieder aus

$$\mathfrak{R} = U^2 \cdot \mathcal{G} \quad (9)$$

und Betrachtung des reellen Teiles berechnen. Es ist

$$p = \frac{U^2 \cdot \omega^2 C_1^2 \cdot G_2}{\omega^2 (C_1 + C_2)^2 + G_2^2}. \quad (16)$$

Für

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0: \quad p_0 &= 0 \\ \omega \rightarrow \infty: \quad p_\infty &= \left( U \cdot \frac{C_1}{C_1 + C_2} \right)^2 G_2 = U_2^2 G_2. \end{aligned}$$

Bei hohen Frequenzen ist also die Spannungsverteilung nur durch die kapazitiven Leitwerte gegeben, und der Verlust demgemäß gleich dem Quadrat der Spannung an  $C_2$  mal der Ableitung  $G_2$ . Mit steigender Frequenz strebt  $p$  einem Endwert zu und hat kein Maximum. Schreibt man Gl. (16) in der Form

$$p = \frac{a\omega^2}{b\omega^2 + c}$$

und differenziert nach  $\omega$ , so ist

$$p' = 0 = 2ac\omega$$

$$\omega = 0$$

und

$$p'' \text{ für } \omega = 0$$

$$p'' = \frac{2a}{c} = \frac{2U^2 \cdot C_1^2}{G_2}$$

d. h. für  $\omega = 0$  ist  $p$  ein Minimum (Bild 8). Für das allgemeine Ersatzbild des Zweischichtenkondensators (Bild 9) erhält man

$$\mathcal{G} = \frac{(j\omega C_1 + G_1) \cdot (j\omega C_2 + G_2)}{j\omega(C_1 + C_2) + G_1 + G_2}. \quad (17)$$

Die Trennung von Reellem und Imaginärem ergibt:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega^2(C_1^2 G_2 + C_2^2 G_1) + G_1 G_2(G_1 + G_2)}{\omega[C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2 + \omega^2 C_1 C_2(C_1 + C_2)]}$$

und mit

$$\operatorname{tg} \delta_1 = \frac{G_1}{\omega C_1}; \quad \operatorname{tg} \delta_2 = \frac{G_2}{\omega C_2} \quad (2)$$

ist

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_1 \operatorname{tg} \delta_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) + C_2 \operatorname{tg} \delta_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}{C_1 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1) + C_2 (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}. \quad (18)$$

Der Verlustwinkel dieses allgemeinen Ersatzbildes hat als Funktion der Frequenz ebenfalls ein Maximum, und zwar in den Bereichen, wo  $\operatorname{tg} \delta_2$  durch 1 geht, wenn  $\operatorname{tg} \delta_1$  kleiner als  $\operatorname{tg} \delta_2$  ist. Da er aber bei Annäherung an die Frequenz Null nicht nach Null strebt, sondern nach Unendlich, so hat er auch ein Minimum, und zwar in den Bereichen, wo  $\operatorname{tg} \delta_1$  durch 1 geht.  $\operatorname{tg} \delta$  ist auch hier für jede Frequenz immer kleiner als der größte und größer als der kleinste der Teilverlustwinkel<sup>1)</sup>. Wenn  $\operatorname{tg} \delta_1$  gleich  $\operatorname{tg} \delta_2$  ist, gibt es natürlich keinen Extremwert. Aus Gl. (17) findet man für die Kapazität:

$$C = \frac{C_1 G_2^2 + C_2 G_1^2 + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}. \quad (19)$$

Für

$$\omega \rightarrow 0: \quad C_0 = C_1 \left( \frac{G_2}{G_1 + G_2} \right)^2 + C_2 \left( \frac{G_1}{G_1 + G_2} \right)^2$$

$$\omega \rightarrow \infty: \quad C_\infty = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}.$$

Auch hier entspricht der tieferen Frequenz der größere Kapazitätswert. Für

$$\operatorname{tg} \delta_1 = \operatorname{tg} \delta_2$$

d. h.

$$\frac{G_1}{C_1} = \frac{G_2}{C_2}$$

geht  $C_0$  ebenfalls über in

$$C_0 = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}.$$

In diesem Fall findet auch keine Änderung der Kapazität mit der Frequenz statt.

Der Verlust läßt sich wieder aus

$$\mathcal{R} = U^2 \cdot \mathcal{G} \quad (9)$$

<sup>1)</sup> Beweis analog S. 3.

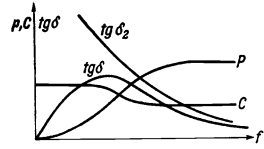


Bild 8. Kapazität, Verlustwinkel und Verlust als Funktion der Frequenz für Kondensator und Kondensator mit Ableitung in Reihe.

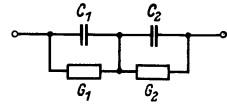


Bild 9. Zwei Kondensatoren mit Ableitung in Reihe.

und Betrachtung des reellen Teiles berechnen. Es ist:

$$p = \frac{U^2[G_1^2 G_2 + G_1 G_2^2 + \omega^2(C_1^2 G_2 + C_2^2 G_1)]}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2(C_1 + C_2)^2}. \quad (20)$$

Für

$$\omega \rightarrow 0: \quad p_0 = U^2 \frac{G_1 \cdot G_2}{G_1 + G_2}$$

$$\omega \rightarrow \infty: \quad p_\infty = \left( U \frac{C_1}{C_1 + C_2} \right)^2 G_2 + \left( U \frac{C_2}{C_1 + C_2} \right)^2 G_1 = U_1^2 G_1 + U_2^2 G_2.$$

Bei tiefen Frequenzen ist die Spannungsverteilung nur durch die Ohmschen Ableitungen, bei hohen Frequenzen nur durch die kapazitiven Leitwerte gegeben. Auch hier läßt sich beweisen, daß der Verlust  $p$  als Funktion der Frequenz kein Maximum hat, und daß  $p_0$  immer kleiner als  $p_\infty$  sein muß. (Mit Ausnahme des Falles  $\operatorname{tg} \delta_1 = \operatorname{tg} \delta_2$ .) Schreibt man Gl. (20) in der Form:

$$p = \frac{A + B\omega^2}{C + D\omega^2}$$

und differenziert nach  $\omega$ , so ist

$$p' = 0 = 2\omega(CB - AD)$$

$$\omega = 0$$

$$p'' \text{ für } \omega = 0$$

$$p'' = \frac{2(CB - AD)}{C^2}$$

d. h. für  $\omega = 0$  ist  $p$  ein Minimum. Zum Beweis, daß  $p_0$  immer kleiner als  $p_\infty$  ist, läßt man in den Gleichungen für  $p_0$  und  $p_\infty$  z. B.  $G_1$  alle Werte von Null bis Unendlich durchlaufen, wodurch das Verhältnis  $\operatorname{tg} \delta_1$  zu  $\operatorname{tg} \delta_2$  alle Werte annimmt. Dann kann man schreiben:

$$p_\infty = a + bx$$

$$p_0 = \frac{g \cdot x}{d + x}.$$

$p_\infty$  ist die Gleichung einer Geraden,  $p_0$  die Gleichung einer Hyperbel mit den Asymptoten  $p = g$  und  $x = -d$ . Zur Bestimmung der Schnittpunkte setzt man

$$p_0 = p_\infty$$

$$a + bx = \frac{gx}{d + x}$$

$$x^2 + x \left( \frac{a + bd - g}{b} \right) = -\frac{ad}{b}$$

$$x^2 + xh = -i$$

$$x = \pm \sqrt{-i + \left( \frac{h}{2} \right)^2} - \frac{h}{2}.$$

Bei Einsetzen der entsprechenden Werte findet man, daß der Wurzelausdruck Null wird, d. h. die Gerade  $p_\infty$  berührt die Hyperbel  $p_0$  nur in einem Punkt, da

$$\frac{h}{2} = -G_2 \frac{C_1}{C_2},$$

so ist

$$x = G_1 = G_2 \cdot \frac{C_1}{C_2}$$

oder

$$\frac{G_1}{C_1} = \frac{G_2}{C_2};$$

das ist aber nichts anderes als

$$\operatorname{tg} \delta_1 = \operatorname{tg} \delta_2.$$

Also nur für diesen Fall ist  $p_0 = p_\infty$ , sonst ist  $p_0$  immer kleiner als  $p_\infty$  (Bild 10). Auch aus Gl. (20) findet man bei Berücksichtigung von

$$\begin{aligned} \frac{G_1}{C_1} &= \frac{G_2}{C_2} \\ p_\infty &= U^2 \cdot \frac{G_1 \cdot G_2}{G_1 + G_2} \end{aligned}$$

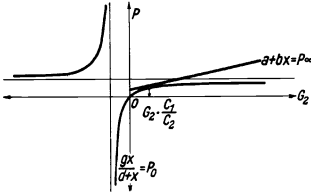


Bild 10. Verlust für die Frequenz Null ( $p_0$ ) und Unendlich ( $p_\infty$ ) als Funktion der Ableitung  $G_2$ .

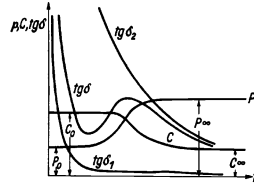


Bild 11. Kapazität, Verlustwinkel und Verlust als Funktion der Frequenz für zwei Kondensatoren mit Ableitung in Reihe.

was mit  $p_0$  identisch ist. Für das allgemeine Ersatzbild des Zweischichtenkondensators gilt also (Bild 11).

Aus den bisherigen Überlegungen und Rechnungen ergeben sich also zwei wichtige Tatsachen:

1. Der Gesamtverlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta$  ist für jede Frequenz immer größer als der kleinste und kleiner als der größte der Teilverlustwinkel.
2. Der Verlust selbst nähert sich bei hohen Frequenzen einem Endwert und hat als Funktion der Frequenz kein Maximum.

Auf den letzteren Satz muß besonders hingewiesen werden, da man auch heute noch die Meinung vertreten findet, daß ein solches Maximum (an der Stelle, wo  $\operatorname{tg} \delta$  ein Maximum hat) vorhanden sein müßte. Damit müßte es auch eine ausgewählte Frequenz geben, bei der z. B. die Erwärmung, die ja vom Verlust  $p$  abhängt, ein Maximum wird. Das ist aber nicht möglich.

Allgemein ist der Verlust bei Parallelschaltung von  $C$  und  $G$  (Bild 1)

$$p = U^2 \cdot \omega C \cdot \operatorname{tg} \delta. \quad (21)$$

Da

$$C = C_0 \epsilon',$$

so ist

$$p = U^2 \cdot \omega C_0 \cdot \epsilon' \operatorname{tg} \delta.$$

Setzt man

$$\epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta = \epsilon'',$$

so kann man die allgemeine Dielektrizitätskonstante in der komplexen Form schreiben:

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''. \quad (22)$$

Es ist also gleichgültig, ob man mit  $\operatorname{tg} \delta$  oder  $\epsilon''$  rechnet. Für die Technik ist es zweckmäßiger, mit  $\operatorname{tg} \delta$  zu rechnen, weil man  $C$  immer bestimmen kann,  $C_0$  dagegen oft nur schwer. Für die Physik ist es jedoch sinnvoller,  $\epsilon''$  zu wählen, weil dieser Wert den Imaginärteil der allgemeinen Dielektrizitätskonstante darstellt.

### Die Wagnersche Theorie [2].

Vom Problem des Zweischichtenkondensators ausgehend, hat K. W. Wagner unter folgenden Bedingungen gerechnet. Er geht vom allgemeinen Fall der Reihenschaltung (Bild 9) aus und sagt: Bei tiefen Frequenzen ist der Leitwert nur durch die Ohmsche Leitfähigkeit  $\kappa$  gegeben, bei hohen Frequenzen nur durch die kapazitive Leitfähigkeit  $j\omega\varepsilon_\infty$ . In den Zwischenbereichen kommt noch ein Glied  $K_n$  hinzu, das der sogenannten „Nachwirkung“ entspricht. Er schreibt also unter Annahme eines Zweischichtenkondensators gleicher Schichtdicke, wo  $C$  durch  $\varepsilon'$  und  $G$  durch  $\kappa$  ersetzt werden kann, für den Gesamtleitwert<sup>1)</sup>:

$$K = \kappa + j\omega\varepsilon_\infty + K_n. \quad (23)$$

Aus dem Glied  $K_n$  zieht er einen Faktor

$$k' = \frac{(\varepsilon'_1 \cdot \kappa_2 - \varepsilon'_2 \cdot \kappa_1)^2}{\varepsilon'_1 \cdot \varepsilon'_2 (\kappa_1 + \kappa_2)^2}, \quad (24)$$

den er Nachwirkungskonstante nennt, und erhält bei Einführung der Zeitkonstante

$$T = \frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}{\kappa_1 + \kappa_2} \quad (25)$$

bei Unterdrückung von  $\kappa$  für den Verlustwinkel

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{k' \cdot \omega T}{1 + k' + \omega^2 T^2} \quad (26)$$

und für die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{k'}{1 + \omega^2 T^2} \right), \quad (27)$$

wo  $\varepsilon_\infty$  die für hohe Frequenz berechnete Dielektrizitätskonstante bedeutet. Diese Rechnungen sind die Vorbedingungen für die eigentliche Wagnersche Theorie. Sie lautet etwa folgendermaßen:

Die Durchrechnung des Beispielles eines Zweischichtenkondensators mit verschiedener Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Teilwerte zeigt, daß eine solche Anordnung Verlustwinkel und Kapazitätsänderungen aufweist, die das einzelne Glied für sich nicht hat. Da nun bei der Messung an zahlreichen Dielektriken ähnliche Verläufe wie bei einem Zweischichtenkondensator auftreten, so ist in einem jeden solchen Dielektrikum eine irgendwie geartete Schichtung oder Inhomogenität vorhanden, die für die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Frequenz maßgebend ist. Die Theorie ist also die unmittelbare Übertragung des Ersatzbildes auf die entsprechende konkrete räumliche Anordnung.

K. W. Wagner hat weiter Formeln angegeben, wie bei unregelmäßiger Anordnung der Inhomogenitäten rechnermäßig vorzugehen ist. Diese Formeln bringen nichts grundsätzlich Neues, so daß man zur qualitativen Prüfung der Theorie die einfacheren Verhältnisse am Zweischichtenkondensator heranziehen kann. Vergleicht man die Wagnerschen Rechnungen mit den Betrachtungen über die Verhältnisse am Zweischichtenkondensator, so findet man, daß Gl. (27) mit Gl. (19) identisch ist, Gl. (26) mit Gl. (18) dagegen nicht. Das liegt an folgendem: Gl. (26) müßte eigentlich exakt gerechnet

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{k' \cdot \omega T}{1 + k' + \omega^2 T^2} + \frac{\kappa}{\omega \cdot \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{k'}{1 + \omega^2 T^2} \right)} \quad (28)$$

<sup>1)</sup>  $\varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon'_1 \cdot \varepsilon'_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon'_2}$ ;  $\kappa = \frac{\kappa_1 \cdot \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2}$ .

lauten und ist dann mit Gl. (18) identisch. K. W. Wagner unterdrückt jedoch den 2. Ausdruck in Gl. (28) mit der Begründung, daß  $\varkappa$  in den meisten Fällen vernachlässigbar klein sei. Damit betrachtet er also nur die Wechselstromverluste und folgert weiter: „Die Nachwirkung verschwindet, wenn  $\varepsilon'_1 \cdot \varkappa_2 = \varepsilon'_2 \cdot \varkappa_1$  ist.“ Das besagt aber nichts anderes, als das es immer möglich sein sollte, durch eine geeignete Anpassung den Wechselstromverlust zum Verschwinden zu bringen, so daß nur die „vernachlässigbar kleinen“ Ableitungsverluste übrigbleiben. Der erste Teil dieses letzten Satzes ist richtig, denn im Falle  $\varepsilon'_1 \cdot \varkappa_2 = \varepsilon'_2 \cdot \varkappa_1$  ist die Nachwirkungskonstante  $k' = 0$  Gl. (24) und ebenso der Wechselstromverlustwinkel  $\text{tg } \delta = 0$  Gl. (26). Der zweite Teil ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, denn die Ableitungsverluste sind im Falle der Anpassung nicht immer vernachlässigbar klein!

$$\varepsilon'_1 \cdot \varkappa_2 = \varepsilon'_2 \cdot \varkappa_1,$$

oder

$$\frac{\varepsilon'_1}{\varkappa_1} = \frac{\varepsilon'_2}{\varkappa_2}$$

ist ja nichts anderes als

$$\text{tg } \delta_1 = \text{tg } \delta_2.$$

Hat man also z. B. ein Dielektrikum aus zwei Komponenten, deren eine einen großen Verlustwinkel  $\text{tg } \delta_2$ , deren andere einen kleinen Verlustwinkel  $\text{tg } \delta_1$  hat, und ist die Aufgabe gestellt, gemäß  $\varepsilon'_1 \cdot \varkappa_2 = \varepsilon'_2 \cdot \varkappa_1$  einen kleinen Gesamtverlustwinkel zu erzielen, so gibt es bei alleiniger Berücksichtigung der Wechselstromverluste zwei Lösungen. Entweder man macht den großen Wert  $\text{tg } \delta_2$  so klein wie  $\text{tg } \delta_1$ , oder man macht den kleinen Wert  $\text{tg } \delta_1$  so groß wie  $\text{tg } \delta_2$ . In beiden Fällen ist der Wechselstromverlustwinkel Null. Der erste Fall ist trivial, der zweite hat aber praktisch keinen Sinn, weil dann der Ableitungsverlustwinkel größer ist als der Wechselstromverlustwinkel vorher war, denn der Gesamtverlustwinkel ist immer kleiner als der größte der Teilverlustwinkel (s. hierzu Bild 11).

Auf diesen letzteren Satz muß nochmals besonders hingewiesen werden, denn K. W. Wagner erklärt überraschenderweise gelegentlich eines Versuches mit Wachsmischungen, wo der Gesamtverlustwinkel größer als der größte der Teilverlustwinkel für sich allein gemessen war, daß dieser Befund mit seiner Theorie vereinbar sei. Entsprechend den Ableitungen über die Verhältnisse am Zweischichtenkondensator ist eine solche Folgerung jedoch nicht verständlich. Immerhin ist durch diesen Satz Wagners die Anschauung aufgekommen — man findet sie im Fachschrifttum bis in die jüngste Zeit —, daß die Inhomogenität eines Körpers als solche bereits die Ursache für große dielektrische Verluste sei. Eine solche Ansicht ist jedoch völlig abwegig. Ein Körper kann beliebig inhomogen sein; solange nicht bestimmte Anteile große Verlustwinkel haben und mengenmäßig in großen Prozentsätzen anwesend sind, ist der Gesamtverlustwinkel immer klein.

Den Einfluß der Temperatur erkennt man am besten durch Betrachtung von Sonderfällen. So findet man für den einfacheren Fall  $G_1 = 0$  nach Gl. (14) durch Differenzieren nach  $\omega$  Gl. (29)

$$\omega_{\max} = \frac{G_2}{C_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{C_1}{C_2}}} \quad (29)$$

und

$$\text{tg } \delta_{\max} = \frac{1}{2} \frac{C_1}{C_2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{C_1}{C_2}}}, \quad (30)$$



d. h.  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  ist in diesem Fall nur durch das Verhältnis  $C_1$  zu  $C_2$  bestimmt, während  $G_2$  im wesentlichen dafür verantwortlich ist, bei welcher Frequenz das Maximum auftritt.

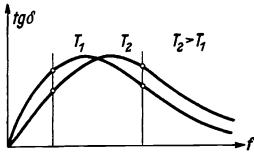


Bild 12. Verlustwinkel als Funktion der Frequenz, Parameter Temperatur.

fallenden oder steigenden Teil der Verlustwinkelkurve als Funktion der Frequenz sich befindet (Bild 12).

### Praktische Ergebnisse.

Will man diese Erkenntnisse auf die Praxis übertragen, so wird man zunächst die Fälle herausgreifen, wo man es ganz zweifellos mit einer Schichtung oder allgemein mit einem grob dispersen System zu tun hat. Hierzu gehören z. B. die Keramiken.

Zur Erreichung eines möglichst geringen Verlustwinkels innerhalb des Arbeitsfrequenzgebietes wird man so vorgehen, daß man vermeidet, in eine Masse mit an sich geringer Eigenleitfähigkeit solche Bestandteile einzulagern, die eine entsprechend große Leitfähigkeit haben. Solche ungeeigneten Stoffe sind z. B. alkalische Flußmittel, da das kleine Alkali-Ion sehr leicht beweglich ist; erst die weitgehende Vermeidung solcher Flußmittel hat den gewünschten Erfolg gebracht und die Herstellung verlustarmer Keramiken ermöglicht, wie sie heute unter dem Namen Calit, Calan, Elit, Frequenta u. dgl. bekannt sind [3]. Entsprechenderweise sind bei Gläsern ohne Alkali günstige dielektrische Eigenschaften zu erwarten [3a, 3b].

Ein weiteres Beispiel ist die Entwicklung rutilhaltiger Keramiken. Alle Metalloxyde haben eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante, unter denen das Titandioxyd (Rutil) durch den besonders hohen Wert von  $\epsilon' = 100 \cdot \cdot \cdot 120$  ausgezeichnet ist. Nun hat aber das Rutil je nach den Verarbeitungsbedingungen sehr verschiedene Leitfähigkeit, und hiermit hängt es unmittelbar zusammen, ob eine rutilhaltige Keramik dielektrisch gut oder schlecht ist [4].

Man wird nun nach dem Vorgesagten erwarten, daß der gleiche Stoff als Kristall geringere Wechselstromverluste als im amorph-glasigen Zustande aufweist. So hat NaCl keine meßbaren Wechselstromverluste [5]<sup>1)</sup> im Gegensatz zu Na-haltigen Gläsern. Auch Glimmer und Quarz zeigen in den Frequenzbereichen, die wir heute technisch einwandfrei beherrschen, Verlustwinkelwerte unter der Grenze der Meßgenauigkeit ( $\text{tg}\delta < 10^{-5}$ ) [6].

Ähnlich wie bei dem keramischen Dielektrikum sind die Verhältnisse bei den gefüllten härtbaren Kunstharzen. Zunächst hat das Kunstharz für sich allein einen Gang des Verlustwinkels, der sich in weiten Frequenzbereichen nur wenig ändert. Der Füllstoff (in der Regel Holzmehl) hat einen entsprechenden Gang des Verlustwinkels (gleicher Größenordnung). Man wird also bei einer Kombination dieser

<sup>1)</sup> Die Verhältnisse im Ultrarot [M. Czerny und W. Schottky: Z. Physik **78** (1932) S. 220], wo die Eigenschwingungen von Atomen oder Atomgruppen liegen, sollen hier nicht betrachtet werden.

beiden Stoffe im trockenen Zustand kein wesentliches Abweichen vom Verhalten des ungefüllten Harzes zu erwarten haben, dagegen ein um so beträchtlicheres, wenn man mit einem Füllstoff arbeitet, wie Glimmermehl oder Quarzsand. Die erreichbare Verbesserung läßt sich rechnermäßig gut abschätzen.

Ein weiteres Beispiel, das nach der Wagnerschen Theorie erklärt wird, sind Verluste, hervorgerufen durch Feuchtigkeit, z. B. bei Papier, Holz, Baumwolle [7] u. dgl. K. W. Wagner hat am Modell des Zweischichtenkondensators gleicher Schichtdicke berechnet [8], daß bei der Kombination Papier und Wasser, dem er die Leitfähigkeit  $\kappa = 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  zuschreibt, das Maximum des Verlustwinkels bei ungefähr  $10^6$  Hz auftreten müßte. Da er nun bei einem trockenen Papier ein Steigen des  $\text{tg} \delta$  bis  $\approx 10^6$  Hz beobachtet, so folgert er hieraus, daß das Papier noch etwas Feuchtigkeit besitzt, welche für die Verluste in diesen Frequenzbereichen maßgebend ist.

Hierzu ist jedoch zu sagen:

Nimmt man die Verlustwinkelkurve von trockenem Papier auf, so erhält man, bei tiefen Frequenzen angefangen, ein Steigen des  $\text{tg} \delta$  bis zum Maximum bei  $\approx 10^6$  Hz. Vergrößert man nun die Feuchtigkeit, so müßte man, falls das Maximum bei  $\approx 10^6$  Hz von der Restfeuchtigkeit des trockenen Papiers herrührte, entsprechende Änderungen des  $\text{tg} \delta$  erwarten. Das ist aber bis zu großen Feuchtigkeitsgehalten experimentell nicht beobachtet worden [9]. Dagegen steigt bei tiefen Frequenzen der Verlustwinkel mit der Feuchtigkeit stark an, und zwar ist dieser Verlustwinkel größer als der Ableitung entspricht [9]. Die gleichen Überlegungen gelten für alle Zelluloseprodukte.

Hat schon bei diesem letzten Beispiel die Erklärung der Verluste bei den hohen Frequenzen nach der Wagnerschen Theorie gewisse Schwierigkeiten bereitet, so werden die Schwierigkeiten erheblich größer, wenn man zu den zahlreichen Beispielen der organischen Isolierstoffe übergeht. Um zunächst bei dem schon erwähnten Beispiel des ungefüllten härtbaren Harzes zu bleiben. Der Verlustwinkel dieses Harzes ist in weiten Bereichen nur wenig mit der Frequenz veränderlich. K. W. Wagner erklärt dieses Schleichen damit, daß er sagt: In einem solchen Harz ist nicht nur eine Art von Inhomogenitäten vorhanden, sondern mehrere, die aber wenig in ihrer Leitfähigkeit voneinander verschieden sind. Infolgedessen werden die Maxima auch nahe beieinander liegen und man erhält, da sich die Wirkungen überlagern, eine breit auseinandergezogene flache Kurve.

Eine solche Annahme ist zwar formal durchaus zulässig, bringt jedoch keine neue Erkenntnis. Denn man muß sich fragen, ob in einem Dielektrikum tatsächlich solche Inhomogenitäten vorhanden sind, oder ob man die Erklärung in diesem Fall nicht besser auf eine andere Basis stellt. Diese Forderung ergibt sich um so dringlicher, wenn man von der Theorie verlangt, dem Chemiker Regeln für den verlustfreien Aufbau eines Dielektrikums zu geben, wozu sie nicht in der Lage ist, denn sie weiß über die Größe, Art und Ausdehnung dieser Inhomogenitätsstellen nichts Näheres auszusagen.

Abgesehen hiervon ergeben sich aus der Wagnerschen Theorie bestimmte Schlüsse, die man heute nicht mehr aufrechterhalten kann. So folgt [10], daß bei Flüssigkeiten „infolge Durchmischung z. B. durch Konvektionsströmung keine Inhomogenität bestehen bleiben kann“ und demzufolge keine Wechselstromverluste auftreten dürfen. Tatsächlich werden aber auch in der homogenen Flüssigkeit Verluste gemessen. Weiter folgt [10], daß eine im festen Dielektrikum beobachtete

Inhomogenität „beim Schmelzen des Dielektrikums verschwindet“. Sehr oft verschwindet der Verlust aber keineswegs, sondern wird nur zu höheren Frequenzen verschoben. Berücksichtigt man zuletzt, daß beim Mischen zweier Stoffe der Verlustwinkel der Mischung größer als der größte der Komponenten sein kann, was nach der Wagnerschen Theorie ohne weiteres nicht möglich ist, so ist man gezwungen, neben Verlusten infolge von Inhomogenitäten noch eine andere Art von Verlusten anzunehmen. Solche Verluste ergeben sich aber, wenn man das Verhalten der Molekel eines Stoffes im Wechselfeld betrachtet.

### Die Debyesche Theorie [11].

Jede Molekel besteht aus positiven Kernen und negativen Elektronen. Die Summe aller positiven und negativen Ladungen ist Null. Denkt man sich die Summe aller positiven und negativen Ladungen in je einem Punkt wirksam vereinigt, den man den Schwerpunkt der Ladung nennen kann, so sind 2 Fälle denkbar:

1. Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen fallen räumlich in einem Punkt zusammen. Die Molekel ist in diesem Fall elektrisch neutral. Ein außen angelegtes Feld vermag keine Bewegung auf die Molekel auszuüben.

2. Die Schwerpunkte der beiden Ladungen fallen räumlich nicht zusammen. Die Molekel ist in diesem Fall polar und stellt einen Dipol dar. Das Produkt Ladung mal Abstand nennt man Dipolmoment. Ein außen angelegtes Feld wird eine Drehung der Dipolmolekel in die Feldrichtung zur Folge haben.

Denkt man sich nun eine solche Dipolmolekel in einen dipolfreien Stoff eingebettet, z. B. in Benzol, so wird beim Anlegen eines Wechselfeldes die Molekel sich orientieren. Bei langsam veränderlichem Feld kann sie praktisch verzögerungsfrei sich einstellen, bei schnellerem Feldwechsel wird aber einmal ein Punkt erreicht werden, wo die Kräfte, die die Molekel in ihrer Ruhelage zu halten bestrebt sind, und die man innere Reibung nennen kann, einen merklichen Einfluß gewinnen, so daß die Molekel in ihrer Orientierung hinter dem Richtungswechsel des Feldes nachbleiben wird. Bei sehr hohen Frequenzen wird schließlich die Molekel sich überhaupt nicht mehr einstellen. Jede Phasendifferenz zwischen Feld und Orientierung bedeutet aber nichts anderes als das Auftreten eines um  $90^\circ$  phasenverschobenen Gliedes, das man durch  $\epsilon''$  oder  $\operatorname{tg} \delta$  beschreiben kann. Das Maximum wird bei größter Phasendifferenz zwischen Feld und Orientierung auftreten.

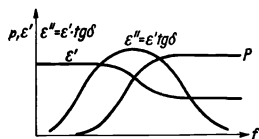


Bild 13.  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  und Verlust als Funktion der Frequenz für ein polares Dielektrikum.

eines solchen Dielektrikums als Funktion der Frequenz eine Änderung der Dielektrizitätskonstante von einem statischen Wert bei tiefen Frequenzen zu einem niedrigeren Wert bei hohen Frequenzen erwarten, und ebenso einen Gang von  $\epsilon''$  bzw.  $\operatorname{tg} \delta$  derart, daß ein Maximum auftreten muß (Bild 13).

Für die polare Flüssigkeit oder den festen Körper gilt, wie P. Debye ableitet, im Idealfalle

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \quad (31)$$

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \cdot \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2}\right) \cdot \omega \tau}{1 + \left(\frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2} \quad (32)$$

Für die Lösung des polaren Körpers im nichtpolaren Lösungsmittel [12]

$$\varepsilon'' = \operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon' = 4\pi N \frac{\varrho_2}{M_2} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} g_1 \left(\frac{\varepsilon_2 + 2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (33)$$

und für den Verlust [12]

$$p = N \frac{\varrho_2}{M_2} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot g_1 \left(\frac{\varepsilon_2 + 2}{3}\right)^2 \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot U^2. \quad (34)$$

Er hat kein Maximum und nähert sich bei hohen Frequenzen einem Endwert (Bild 13).

Hierin bedeuten:

- $\varepsilon_{\infty}$  die Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen;
  - $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante bei tiefen Frequenzen;
  - $N$  die Loschmidtsche Zahl;
  - $M_2$  das Molekulargewicht
  - $\varrho_2$  die Dichte
  - $\varepsilon_2$  die Dielektrizitätskonstante
- } des Lösungsmittels;
- $g_1$  den Molenbruch (d. h. eine Maßzahl für den Anteil des gelösten polaren Stoffes);
  - $k$  die Boltzmannsche Konstante;
  - $T$  die absolute Temperatur;
  - $\mu$  das Dipolmoment;
  - $\tau$  die Relaxationszeit, d. h. die Zeit, welche die polaren Molekeln brauchen, um beim plötzlichen Abschalten des äußeren Feldes vom geordneten Zustand in den praktisch ungeordneten überzugehen<sup>1)</sup>. Man sieht aus dieser Definition, daß beim Anlegen eines schnellen Wechselfeldes, dessen Periode kleiner als die Relaxationszeit ist, eine Ordnung nicht eintreten wird. Man wird das Maximum von  $\varepsilon''$  dagegen erwarten, wenn die Frequenz des Wechselfeldes gleich der Relaxationszeit ist.

Man erhält nun für eine Kugel vom Halbmesser  $a$ , die in einem Medium der Viskosität  $\eta$  eingebettet ist:

$$\tau = \frac{4\pi \eta a^3}{kT}. \quad (35)$$

Mit diesen Gleichungen kann das Verhalten der polaren Molekel bzw. eines derart aufgebauten Dielektrikums unter den verschiedensten Bedingungen bestimmt werden. Eine Änderung der Temperatur z. B. hat eine Änderung der Viskosität zur Folge und damit eine Änderung der Relaxationszeit, d. h. bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Maximum des  $\operatorname{tg} \delta$  zu höheren Frequenzen.  $\operatorname{tg} \delta$  wächst mit  $g_1$  und  $\mu^2$ . Diese Überlegungen konnten experimentell in weitem Umfang bestätigt werden. Trotzdem wird man sich hüten müssen, von den in Gl. (33) und

<sup>1)</sup> Exakt ist  $\tau$  die Zeit, die vergeht, bis der veränderliche Teil der Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsfunktion auf den  $e$ -ten Teil des Anfangswertes gesunken ist. Das ist nach  $\zeta/2kT$  der Fall, wo  $\zeta$  eine für die innere Reibung maßgebende Konstante bedeutet, die  $8\pi\eta a^3$  beträgt, wenn z. B. eine Kugel vom Halbmesser  $a$  in der Flüssigkeit mit der Viskosität  $\eta$  rotiert [siehe Gl. (34)].

Gl. (34) angegebenen Formeln eine quantitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu erwarten [13]. Zunächst ist die Annahme einer kugelförmigen Molekel schon bei einfachen Molekeln unzutreffend, sodann ist es sehr gewagt, die aus makroskopischen Versuchen bestimmte Viskosität mit der molekularen Zähigkeit, die für den vorliegenden Fall nötig ist, gleichzusetzen. Außerdem gilt die Beziehung Gl. (33) nur unter der Annahme, daß  $g_1$  klein sei, und eine gegenseitige Beeinflussung der polaren Molekeln nicht stattfindet. Bei größeren Konzentrationen wird man also diese Beeinflussung in Rechnung setzen müssen, die sich sowohl auf die Höhe der Verluste als auch auf die Relaxationszeit auswirkt [14].

Trotz dieser Schwierigkeiten wird man eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erwarten, die auch tatsächlich erwiesen wurde. Besonders häufig ist der Einfluß von Temperatur und Frequenz untersucht worden, sowie der Einfluß der Stellungen polarer Gruppen an der Molekel.

Es hat sich gezeigt, daß, wenn man bestimmte organische Radikale an die verschiedensten Kohlenwasserstoffe anhängt, man praktisch unabhängig von dem Rumpf immer dasselbe Dipolmoment mißt. Man kann also sagen, daß jeder Gruppe ein charakteristisches Moment zukommt, das sogenannte Gruppenmoment, das durch einen Vektor darzustellen ist. Unter Berücksichtigung des Gruppenmomentes als Vektor wird es nun nicht einerlei sein, an welcher Stelle ein zweites Radikal bei einer Molekel eingeführt wird. So darf das p-Dichlorbenzol keine Verluste aufweisen, da sein Moment  $\mu = 0$  ist, während m- und o-Dichlorbenzol Verluste haben. Das ist auch tatsächlich immer festgestellt worden, und solche Beispiele sind die stärksten Stützen der Debyeschen Dipoltheorie.

### Praktische Ergebnisse.

Die Mehrzahl der Messungen sind bisher in organischen Flüssigkeiten angestellt worden und konnten die Richtigkeit der Debyeschen Theorie erhärten [14, 14a]. Nun kann man sich zwar in einer Flüssigkeit die Orientierungsmöglichkeit von Molekeln vorstellen, doch bietet die Übertragung auf feste Körper zunächst Schwierigkeiten, da eine größere Orientierungsmöglichkeit oder überhaupt Beweglichkeit mit dem Zustand des festen Körpers kaum vereinbar scheint. Nun ergibt sich aber, daß z. B. bei Eis nur eine einzige von  $5 \cdot 10^6$  Molekeln sich vollständig zu orientieren braucht, um die hohe Dielektrizitätskonstante von 80 zu bewirken [15]. Unter Berücksichtigung dieser Überlegung ist es sicher zulässig, auch für feste Körper Debyesche Verluste zuzulassen. Solche sind z. B. für Mischungen von Paraffin mit polaren Körpern bewiesen worden [15, 16].

Sehr eingehend ist auch Glycerin gemessen worden [17]. Bei Zimmertemperatur tritt das Maximum des Verlustwinkels bei etwa  $10^8$  Hz auf. Bei Verminderung der Temperatur erhält man eine Verschiebung des Maximums zu tieferen Frequenzen. Bei  $-60^\circ\text{C}$  tritt das Maximum des Verlustwinkels schließlich bei 30 Hz auf, und es ist anzunehmen, daß es sich hier nur um Dipolverluste handeln kann.

Bei sehr vielen festen organischen, vorzugsweise harzartigen Isolierstoffen kann man die Beobachtung machen, daß ausgeprägte Maxima oder Änderungen der Dielektrizitätskonstante selten sind, daß vielmehr nur ein langsames Steigen oder Fallen über weite Frequenzbereiche stattfindet. Dieses bekannte Schleichen kann man so erklären: Jedes Harz, gleichgültig ob es sich um ein Polymerisations- oder Kondensationsprodukt handelt, ist ein nicht einheitlicher Körper, d. h. ein Gemisch

artähnlicher Verbindungen, wobei die einzelnen Ketten — z. B. bei Annahme eines kettenförmigen Molekelzusammenschlusses — verschieden lang sein können und statistisch irgendwie verteilt sind. Solche Verteilungskurven sind bekannt und z. B. mittels der Ultrazentrifuge gemessen worden [18]. Nun wurde aber gezeigt, daß die Relaxationszeit unter anderem von der Größe der Molekel abhängig ist. Da in einem Harz aber Molekeln jeder Größe bis zum Kolloid vorhanden sind, so wird man bei fast jeder Frequenz entsprechend dem polaren Charakter der Molekel und der jeweils gegebenen Viskosität ein „Maximum“ erwarten, so daß, im ganzen gesehen, der Verlustwinkel über weite Frequenzbereiche wenig veränderlich ist. Stark polare Körper haben große Verlustwinkel, z. B. Phenoplaste, Aminoplaste, Glyptale, Polyvinylalkohole, Polyvinylchloride und ähnliche; unpolare Körper dagegen kleine Verlustwinkel, z. B. Polystyrole, Polyindene, Polyisobutylene [19].

Interessant ist auch das Verhalten der Zellulose. Zunächst gilt hier entsprechend ähnliches, was bei den Harzen gesagt wurde. Darüber hinaus sind jedoch die drei freien Hydroxylgruppen besonders zu beachten, da sie frei beweglich sind und demzufolge ein ausgeprägtes Maximum zeigen müßten. Dieses Maximum wird nun bei den verschiedensten Zelluloseprodukten beobachtet, und zwar immer an derselben Stelle bei  $\approx 10^6$  Hz, gleichgültig ob Holz, Papier, Baumwolle [7, 9] oder regenerierte Zellulose [20] untersucht wird. Das Maximum muß natürlich vom Feuchtigkeitsgehalt praktisch unabhängig sein, was ebenfalls festgestellt worden ist [9]. Andererseits wird man dieses Maximum zum Verschwinden bringen können, wenn man die Hydroxylgruppen verestert oder veräthert. Auch diese Tatsache ist experimentell bestätigt worden [21].

Ebenso interessant ist das Verhalten von Gummi [22]. Die wesentlichen Bausteine sind Kautschuk und Schwefel. Reiner Kautschuk ist als Kohlenwasserstoff praktisch dipollos und verlustfrei, ebenso Schwefel. Bei der Vulkanisation wird der Schwefel als Brücke zwischen den Hauptvalenzketten der Polyisoprene eingebaut. Dadurch wird das ganze System polar, denn man kann die einzelne Brücke als Thioäther auffassen. Daß diese Auffassung richtig ist, konnte dadurch bewiesen werden, daß man aus dem Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante von Gummi das Dipolmoment der Thioäthergruppe richtig berechnet hat [23].

### Vergleich der Wagnerschen und der Debyeschen Theorie.

Vergleicht man die bisherigen Rechnungen und Ergebnisse miteinander, so fällt auf, daß trotz der Verschiedenheit ihrer Auffassungen beide Theorien formal nahezu identisch sind. So wird die Frequenzabhängigkeit von Kapazität, Verlustwinkel und Verlust durch die gleichen Ausdrücke beschrieben, und zwar für die Kapazität oder  $\epsilon'$  durch

$$\epsilon_{\infty} + \frac{1}{1 + \omega^2},$$

den Verlustwinkel oder  $\epsilon''$  durch

$$\frac{\omega}{1 + \omega^2}$$

und den Verlust durch

$$\frac{\omega^2}{1 + \omega^2}.$$

Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit in beiden Fällen dieselbe, indem mit steigender Temperatur das Verlustwinkelmaximum zu höheren Frequenzen ver-

soboden wird. Eine geradezu verblüffende Ähnlichkeit ergibt sich bei Betrachtung der folgenden Anordnung (Bild 14), die als das elektrische Ersatzbild der Dipolmolekel aufgefaßt werden kann. Hier ist

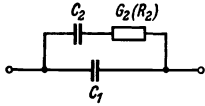


Bild 14. Ersatzbild der Dipolmolekel.

$$\mathcal{G} = j\omega C_1 + \frac{G_2 \cdot j\omega C_2}{G_2 + j\omega C_2} \quad (36)$$

und bei Berücksichtigung von

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{\omega C_2}{G_2} \quad (8)$$

ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{1 + \frac{C_1}{C_2} (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)} \quad (37)$$

Für die Kapazität findet man

$$C = \frac{C_2 G_2^2 + \omega^2 C_1 C_2^2 + C_1 G_2^2}{G_2^2 + \omega^2 C_2^2} = C_1 + \frac{C_2 G_2^2}{G_2^2 + \omega^2 C_2^2}, \quad (38)$$

$$\omega \rightarrow 0: C_0 = C_1 + C_2,$$

$$\omega \rightarrow \infty: C_\infty = C_1.$$

Die Gleichungen ergeben also dieselben Kapazitäts- und Verlustwinkeländerungen als Funktion der Frequenz wie beim Zweischichtenkondensator. Durch Vergleich mit Gl. (14) und Gl. (15) findet man:

$$C = \frac{C_2 G_2^2 + \omega^2 C_1 C_2^2 + C_1 G_2^2}{G_2^2 + \omega^2 C_2^2}; \quad (38) \quad C = \frac{C_1 G_2^2 + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{G_2^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}; \quad (15)$$

$$\operatorname{tg} \delta = -\frac{\operatorname{tg} \delta_2}{1 + \frac{C_1}{C_2} (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)}; \quad (37) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_2}{1 + \frac{C_2}{C_1} (1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2)} \quad (14)$$

Der Vergleich mit den Debyeschen Formeln (31) und (32) ergibt:

$$C = C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2}; \quad (38) \quad \epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right)^2 \tau^2}; \quad (31)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega C_2 R_2}{1 + \frac{C_\infty - C_0}{C_0 - C_\infty} (1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2)}; \quad (37) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\omega \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \cdot \tau}{1 + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \left( 1 + \omega^2 \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right)^2 \tau^2 \right)} \quad (32)$$

Die Messung des Frequenz- und Temperatureffektes von Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel allein ist also kein Kriterium für die Anwendbarkeit einer der beiden Theorien. Ebenso soll man mit der Zuweisung eines bestimmten Frequenzgebietes (Wagnersche Theorie tiefe Frequenzen, Debyesche Theorie hohe Frequenzen [24]) vorsichtig sein, denn bei großen Molekeln bzw. Molekelverbänden und hohen Zähigkeiten, wie sie für den festen Körper charakteristisch sind, kann man auch bei tiefen Frequenzen die Debyeschen Überlegungen anwenden. Solange es sich also nur um eine Erklärung des Auftretens der dielektrischen Verluste überhaupt handelt, kann man beide Theorien heranziehen, da es in diesem Falle z. B. belanglos ist, ob eine Inhomogenität mit Ohmscher Ableitung im Dielektrikum tatsächlich vorhanden ist, oder ob ein beliebiges Etwas sich dort befindet, das sich im Wechselfeld so benimmt, als ob die entsprechende Ableitung vorhanden wäre. Andererseits kann man auch sagen, daß beim Zweischichtenkondensator ähnlich wie beim verzögert gedrehten Dipol erst nach einer gewissen Zeit die der angelegten Spannung

proportionale Ladung auf der Grenzfläche erscheint. Diese Zeit ist identisch mit der Relaxationszeit. Wenn nun die Periode des Wechselfeldes vergleichbar mit der Relaxationszeit wird, so treten Phasenverschiebungen zwischen Feld und Ladung auf, welche für die Dielektrizitätskonstanten- und  $\text{tg}\delta$ -Änderungen verantwortlich sind.

Will man jedoch die beiden Theorien bezüglich ihrer Anwendbarkeit trennen, so muß man zu anderen Hilfsmitteln greifen. So ist in der Frage der Viskosität ein grundsätzlicher Unterschied vorhanden. Betrachtet man z. B. eine kugelförmige „Inhomogenität“ im Dielektrikum, so ist nach der Wagnerschen Theorie das Maximum des Verlustwinkels durch die Leitfähigkeit und damit die Viskosität innerhalb der Kugel gegeben, nach der Debyeschen Theorie jedoch durch die Viskosität außerhalb der Kugel. Es ist also nach Wagner gleichgültig, ob die „Inhomogenität“ in einem Dielektrikum kleiner oder großer äußerer Viskosität eingebettet ist, das Maximum des Verlustwinkels darf sich hierdurch nicht verschieben. Nach P. Debye ist jedoch eine Verschiebung als Funktion dieser Viskosität erforderlich. Hierdurch erklärt es sich auch, daß für eine feste Frequenz der Gesamtverlustwinkel einer Mischung größer als der größte der Teilverlustwinkel sein kann oder sogar kleiner als der kleinste der Teilverlustwinkel. Voraussetzung ist natürlich, daß die Viskositäten verschieden sind.

Betrachtet man z. B. die Verlustwinkelkurven zweier polarer Flüssigkeiten (Bild 15) mit den Viskositäten  $\eta_1$  und  $\eta_2$ , wobei  $\eta_1$  größer als  $\eta_2$  ist, und eine feste Frequenz  $\omega$  mit den Teilverlustwinkeln  $\text{tg}\delta_1$  und  $\text{tg}\delta_2$ . Mischt man beide Flüssigkeiten, so hat die Mischung die Viskosität  $\eta_m$ , wobei  $\eta_2 < \eta_m < \eta_1$  ist. Damit verschiebt sich die Verlustwinkelkurve für die polaren Molekeln 1 nach rechts, die der polaren Molekeln 2 nach links in die Lagen 1' und 2'. Der Gesamtverlustwinkel  $\text{tg}\delta_m$  der Mischung liegt zwischen  $\text{tg}\delta_1'$  und  $\text{tg}\delta_2'$  und ist größer als  $\text{tg}\delta_2$  (der größte der Teilverlustwinkel vor der Mischung). Analog kann man zeigen, daß  $\text{tg}\delta_m$  kleiner ist als der kleinste der Teilverlustwinkel vor der Mischung, wenn man  $\eta_2 > \eta_1$  annimmt.

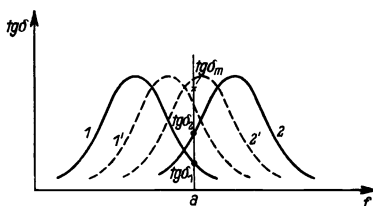


Bild 15. Mischung zweier polarer Flüssigkeiten.

Entsprechende Verhältnisse lassen sich bei der Wagnerschen Theorie nur durch Annahmen über die Mischbarkeit der Inhomogenitäten (d. h. Annahmen über Veränderungen der Viskosität innerhalb der „Kugel“ beim Mischen) konstruieren. Solche Annahmen sind jedoch experimentell nur schwer nachweisbar, während nach der Debyeschen Theorie der experimentelle Beweis mit Leichtigkeit gelingt.

Besonders gut ist die Trennung der Wagnerschen und der Debyeschen Theorie dann möglich, wenn es gelingt, an der Molekel selbst chemische Eingriffe vorzunehmen. Hier ergeben sich vor allem auf dem weiten Gebiet der organischen Chemie zahlreiche Variationsmöglichkeiten, und hier ist die praktische Anwendung der Debyeschen Theorie, z. B. in Richtung Entwicklung verlustarmer Isolierstoffe, unbedingt erforderlich.



### Schluß.

Neben diesen beiden Theorien haben alle übrigen nur untergeordnete Bedeutung erlangt, vielleicht zu Unrecht, denn manche Gedanken, wie sie z. B. E. v. Schweidler [25], P. Böning [26], E. J. Murphy und H. H. Lowry [27] entwickelt haben, sind geeignet, die Wagnersche Theorie wertvoll zu ergänzen. Auch sie zeigen dieselbe Abhängigkeit der Kapazität und des Verlustwinkels von Frequenz und Temperatur. Das ist also allen Theorien gemeinsam [28], und das ist auch natürlich, denn alle nehmen Ladungen an, die sich im elektrischen Felde irgendwie einstellen (rotatorisch oder translatorisch), und zwar so, daß diese Einstellung nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit beansprucht. Damit erhält man aber immer die beschriebenen Änderungen von Kapazität und Verlustwinkel mit der Frequenz, die durch die Verhältnisse am Modell des Zweischichtenkondensators formal richtig beschrieben werden. Man sollte daher diese Frequenzabhängigkeit nie als Kriterium für die Gültigkeit einer Theorie über dielektrische Verluste heranziehen, sondern immer nach Charakteristiken suchen, wie sie durch den molekularen Aufbau eines Körpers gegeben sind.

### Zusammenfassung.

Das Problem der dielektrischen Verluste wurde an einfachsten Beispielen, vor allem am Modell des Zweischichtenkondensators erläutert, und die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante, Verlustwinkel und Verlust wurden unter Berücksichtigung der Aufteilung in die Verlustwinkel der einzelnen Glieder abgeleitet. Die Verhältnisse nach der Wagnerschen Inhomogenitätstheorie und der Debyeschen Dipoltheorie wurden kritisch hiernit verglichen und ein elektrisches Ersatzbild der Dipolmolekel entwickelt. Die gemeinsamen Grundgedanken beider Theorien, die für jede Theorie der dielektrischen Verluste Gültigkeit haben, sowie ihre Unterscheidungsmerkmale wurden dargelegt und die Gültigkeit und praktische Anwendung dieser Vorstellungen an verschiedenen Beispielen erläutert.

### Anmerkungen und Schrifttum.

1. Vgl. hierzu auch P. Debye: Polare Molekeln, S. 114. Leipzig (1929).
2. Zusammenfassende Darstellung der Wagnerschen Rechnungen: s. H. Schering: Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. Berlin (1924); vgl. auch hierzu neuere theoretische Betrachtungen wie: R. W. Sillars: J. Inst. El. Eng. 80 (1936) S. 378. — W. A. Yager: Physics 7 (1936) S. 434.
3. H. Handreck: Z. Hochfr. u. Elektroakustik 43 (1934) S. 73; Z. techn. Physik 15 (1934) S. 491; Z. VDI 78 (1934) S. 1441; ATM Z 944/3 (1935). — W. Soyek: Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn. 1936 H. 7.
- 3a. Ähnliche Gedanken über die Bedeutung von Alkali-Ionen für die dielektrischen Eigenschaften von Gläsern findet man bei: I. Skanavi: Z. techn. Physik USSR 4 (1937) S. 289. — N. Bogoroditsky u. V. Malishew: Z. techn. Physik USSR 2 (1935) S. 324. — F. Keller: Z. techn. Physik 14 (1933) S. 128; siehe auch das Buch von J. T. Littleton and G. W. Morrey: The electrical properties of glass, (1933).
- 3b. Vgl. auch W. Büsser, C. Schusterius u. K. Stuckardt: Wiss. Veröff. Siemens XVII, I (1938) S. 59.
4. Eigene unveröffentlichte Arbeiten; s. auch E. Albers-Schönberg, W. Soyek u. A. Ungewiss: Elektrotechn. Z. 56 (1935) S. 226. — E. Albers-Schönberg u. A. Ungewiss: Z. Hochfr. u. Elektroakustik 47 (1936) S. 95. — W. Soyek: VDE-Fachberichte 1935 S. 129. — R. Riecke u. A. Ungewiss: Ber. dtsch. keram. Ges. 17 (1936) S. 237. — H. Handreck: a. a. O.
5. N. Bogoroditsky and V. Malishew: Arch. Elektrotechn. 28 (1934) S. 644. — P. L. Bayley: Physic. Rev. 43 (1933) S. 355.
6. Eigene unveröffentlichte Arbeiten, ebenso 5.

7. Von den zahlreichen Arbeiten über Zellulose seien nur einige angegeben, z. B. E. W. Greenfield: J. Franklin Inst. **222** (1936) S. 345. — E. Brake u. H. Schütze: E. N. T. **12** (1935) S. 120. — S. Suklovskaya: Z. techn. Physik USSR **2** (1935) S. 24. — B. A. Sharp and B. I. O'Kane: Eng. **140** (1935) S. 403. — W. N. Stoops: J. Amer. Chem. Soc. **56** (1934) S. 1480.

8. H. Schering: a. a. O., S. 18, 24.

9. S. Suklovskaya, B. A. Sharp u. B. I. O'Kane: a. a. O. Auch aus der Arbeit von E. Brake u. H. Schütze geht eindeutig hervor, daß der Gehalt an Feuchtigkeit auf das Verlustwinkelmaximum bei  $\approx 10^6$  Hz von Hölzern kaum einen Einfluß hat, obwohl er doch stark eingehen müßte, wie die Verfasser auch ganz richtig gefolgert haben. Trotz dieses Versagens der Inhomogenitätstheorie in diesem Fall schreiben sie das Maximum einem Wagner-Effekt zu.

Daß das Verlustwinkelmaximum bei hohen Frequenzen durch Feuchtigkeit bis zu einem gewissen Grade, nämlich so weit, daß nicht durch Ohmsche Ableitung das Maximum selbst überdeckt wird, praktisch nicht beeinflußt wird, konnte Verfasser bei zahlreichen Messungen an Papier und Baumwolle beobachten (nicht veröffentlicht). Dagegen ist es immer wieder erstaunlich, wie außerordentlich empfindlich die Messung z. B. bei 1 kHz anspricht, wo auch die geringste Wasseraufnahme sofort meßbar in Erscheinung tritt. Dabei war der gemessene  $\tan \delta$  wesentlich größer als etwa der Ohmschen Ableitung entsprach.

10. H. Schering: a. a. O., S. 23.

11. P. Debye: Polare Molekeln. Leipzig (1929).

12. P. Debye: Phys. Z. **35** (1934) S. 101.

13. Die gegenseitige Beeinflussung der Dipolmolekeln kann man durch Einführung eines Reduktionsfaktors beschreiben, der ein Ausdruck für ihre gegenseitige Kopplung und der durch sie hervorgerufenen Rotationsbehinderung ist. Siehe z. B. A. E. van Arkel u. I. L. Snoek: Phys. Z. **35** (1934) S. 187. — I. L. Snoek: Phys. Z. **35** (1934) S. 196, 911. — P. Debye: Phys. Z. **36** (1935) S. 100, 193. — F. H. Müller: Phys. Z. **38** (1937) S. 283, 498. — Betrachtungen über die innere Reibung siehe auch R. O. Herzog u. H. Kudar: Phys. Z. **35** (1934) S. 437.

14. Es ist unmöglich, hier alle bekannten Arbeiten zu zitieren. Es sei daher nur auf folgende verwiesen: W. Ziegler: Phys. Z. **35** (1934) S. 476 (119 Zitate). — H. Rieche: Z. Physik. **95** (1935) S. 158 (54 Zitate). — W. Jackson: J. El. Eng. **79** (1936) S. 565 (43 Zitate).

14a. Die verwickelten Erscheinungen, welche hochviskose Flüssigkeiten, wie z. B. Mineralöle, Tränkmassen u. dgl., aufweisen, sollen in einer späteren Mitteilung eingehend behandelt werden. Anschauungen, wie sie z. B. in der Arbeit von E. Bormann u. A. Gemant [Wiss. Veröff. Siemens **X**, 2 (1931) S. 119] ausgesprochen sind, sollen dort besprochen werden.

15. P. Debye: Polare Molekeln, S. 122; siehe auch C. P. Smythe and C. S. Hitchcock: J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) S. 4631; **55** (1933) S. 830.

16. W. Jackson: Proc. Roy. Soc., Lond. **150** (1935) S. 197.

17. S. O. Morgan: Trans. Amer. Chem. Soc. **65** (1934) S. 109.

18. R. Signer: Helv. chim. Acta **17** (1934) S. 726.

19. Eigene unveröffentlichte Messungen.

20. W. N. Stoops: a. a. O.

21. W. N. Stoops: a. a. O. — A. R. Dunton: Electrician **113** (1934) S. 696. — Durch eigene Messungen bestätigt.

22. H. L. Curtis, A. T. MacPherson u. A. H. Scott: Res. Pap. Nr 583 Bureau of Standards Sci. Res. **11** (August 1933) Referat A. T. M. V 942-1, 1935; vgl. auch D. W. Kichin: India Rubber J. **77** (1929) S. 3.

23. F. H. Müller: Kolloid-Z. **77** (1936) S. 260.

24. A. Gemant: Elektrophysik der Isolierstoffe. Berlin (1930).

25. E. v. Schweidler: Wiener Sitzungsberichte **116** (1897) S. 1055; Ann. Physik **24** (1907) S. 711.

26. P. Böning geht ebenso wie E. J. Murphy u. H. H. Lowry (27) von der Annahme innerer Grenzflächen aus, an die Ionen (Grenzionen) primär gebunden sind. Über dieser Grenzionschicht liegt eine zweite Ionenschicht (Ergänzungenionen), die unter dem Einfluß elektrischer Felder leicht verschiebbar sind. Sie sind für die dielektrischen Eigenschaften im wesentlichen verantwortlich. Zusammenfassende Darstellung siehe P. Böning: Mitteilungen aus den Technischen Instituten der Staatlichen Tung-chi Universität Woosung China Heft 3 (1931). Siehe auch Heft 2 (1931) und Heft 5 (1932). Z. techn. Physik **11** (1930) S. 80.

27. E. J. Murphy and H. H. Lowry: J. physic. Chem. **34** (1930) S. 598.

28. Ähnliche Gedanken finden sich bei I. W. Williams: J. Franklin Inst. **219** (1935) S. 211. — Siehe auch E. J. Murphy u. S. O. Morgan: Bell System techn. J. **16** (1937).

# Dielektrische Polarisation von Flüssigkeiten in ungleichförmigem Felde.

Von F. Horst Müller.

Mit 9 Bildern.

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG  
zu Siemensstadt.

Eingegangen am 18. Januar 1938.

## Inhaltsübersicht.

Einleitung.	1. Ausrichtung von Quadrupolmolekeln.
Aufgabe.	2. Wanderung polarer Molekeln.
Allgemeiner Überblick über die Feld- und Inhomogenitätswirkungen.	b) Feldstärkewirkungen.
Nachweiswege.	1. Kerreffekt, dielektrische Sättigung.
Abschätzung der verschiedenen Effekte.	2. Elektrostriktion.
a) Inhomogenitätswirkungen.	Folgerungen.
	Zusammenfassung.

## Einleitung.

In neuerer Zeit finden sich im Schrifttum Angaben [1], daß sich die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten unter Umständen um  $\frac{1}{2}\%$  ändern, falls man einmal in Kondensatoren mit gleichförmigem Feldverlauf, ein anderes Mal in einem solchen mit ungleichförmigem Feldverlauf mißt. Effekte von einer derartigen Größenordnung müßten einen durchaus merkbaren Einfluß auf die normalen Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten haben, und ein Teil der im Schrifttum vorhandenen dielektrischen Meßangaben müßten unter Berücksichtigung dieser Inhomogenitätswirkung von neuem diskutiert werden. Deshalb erschien es uns wünschenswert, auf Grund molekulartheoretischer Betrachtungen die Möglichkeit solcher Wirkungen des inhomogenen Feldes zu erörtern, d. h. die Debyesche Theorie der Molekularpolarisation auf den Fall inhomogener Felder zu erweitern.

## Aufgabe.

Die beiden Gleichungen<sup>1)</sup>  $\mathcal{E} = -\text{grad } \Phi$  und  $\text{div } \mathcal{D} = 4\pi\rho$  beschreiben die zwei fundamentalen Eigenschaften des elektrostatischen Feldes. Die erste besagt, daß sich ein jedes solches Feld  $\mathcal{E}$  aus einem Potential  $\Phi$  herleiten läßt (Wirbelfreiheit), die zweite, daß Linien dielektrischer Verschiebung  $\mathcal{D}$  nur an freien Ladungen ( $\rho =$  Ladungsdichte) beginnen oder enden können (Stetigkeit des Gesamtflusses). Diese beiden Gleichungen sind hinreichend zur Berechnung beliebiger elektrostatischer

<sup>1)</sup> Abgesehen von Zahlenbeispielen werden in dieser Arbeit nur auf elektrostatische CGS-Einheiten bezogene (daher nichtrationale) Zahlenwertgleichungen benutzt.

Felder unter der Bedingung, daß man noch den Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{D}$  kennt.

Für das Vakuum ist dieser Zusammenhang sehr einfach. Es gilt

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}.$$

Sind Nichtleiter im Felde anwesend, so müssen diese dadurch berücksichtigt werden, daß jedes Volumenelement  $dv$  als Sitz eines zusätzlichen elektrischen Momentes  $\mathfrak{P} dv$  aufgefaßt wird. Das bedeutet: für das Innere des Nichtleiters tritt zum ursprünglichen Fluß im Vakuum ein Zusatzglied hinzu, welches eben der Wirkung der dielektrischen Umgebung entspricht und den Gesamtfluß

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}$$

bedingt.

Die Maxwell'sche Theorie hat dieser Tatsache<sup>1)</sup> durch Einführung einer Proportionalitätskonstante in die für das Vakuum gültige Beziehung Genüge getan:  $\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}$ .  $\varepsilon$  bezeichnet man als die (relative) Dielektrizitätskonstante und faßt sie auf als eine jedem Stoffe eigentümliche vom Felde unabhängige Konstante. Diese Annahme war heuristisch; sie hat sich jedoch gut bewährt, im Gegensatz z. B. zum Falle der analogen magnetischen Beziehung, insbesondere für Ferromagnetika. Doch kennt man heute eine Reihe von Stoffen — so das Seignettesalz —, bei denen  $\varepsilon$  eine Funktion der Feldstärke ist; ein weiteres Beispiel für eine Feldabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ist der durch Messungen an polaren Flüssigkeiten und an Lösungen nachgewiesene Sättigungseffekt [2]. Er ist den magnetischen Sättigungserscheinungen analog, tritt aber — im Gegensatz zur ferromagnetischen Sättigung z. B. — bei den praktisch üblichen elektrischen Feldern nicht in Erscheinung.

In dieser Arbeit sollen nun Wirkungen untersucht werden, die zusätzlich durch eine etwaige Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  von einer Feldinhomogenität herrühren können. Zwar werden solche Effekte ähnlich klein wie der Sättigungseffekt sein. Trotzdem halten wir Betrachtungen darüber aus mehreren Gründen für berechtigt:

1. Wären Wirkungen von Feldinhomogenitäten auf die Dielektrizitätskonstante vorhanden, so könnte eine Bestimmung von  $\varepsilon$  in Kondensatoren von verschiedenartigem Feldverlauf zu verschiedenen Werten führen. Man muß also die Größenordnung solcher Effekte wissen, um beurteilen zu können, inwieweit insbesondere dielektrische Präzisionsuntersuchungen absoluter oder relativer Art durch zufällige Anwesenheit größerer Inhomogenitäten an Kanten und Spitzen im Kondensator gefälscht sind.

2. Andererseits würde man, unabhängig davon, wie groß diese Inhomogenitätswirkungen sind — man müßte sie nur gegebenenfalls mittels besonderer Kondensatorform auf meßbare Größe bringen —, aus quantitativen Bestimmungen neue Erkenntnisse für die Molekularphysik gewinnen; z. B. würden solche Messungen eine Bestimmung von molekularen Quadrupolmomenten erlauben.

Wir werden im folgenden also zunächst besprechen, welche besonderen Erscheinungen durch Feldinhomogenitäten überhaupt auftreten können. Weiterhin wird die Möglichkeit untersucht, sie meßtechnisch zu erfassen. Und schließlich

<sup>1)</sup> Übrigens in nicht sehr glücklicher Weise. Man hätte besser die Suszeptibilität als charakteristische Stoffkonstante wählen sollen. Vergleiche P. Debye: Polare Molekeln. Leipzig (1929).

werden wir an Hand molekulartheoretischer Überlegungen eine Abschätzung der Größenordnung der zu erwartenden Effekte zu erhalten suchen. Bei Durchführung dieses Programms erweist es sich als notwendig, auch die Erscheinungen, die durch die Feldstärkeabhängigkeit von  $\varepsilon$  verursacht werden, in die Betrachtungen einzubeziehen, da die Erzeugung merklicher Feldinhomogenitäten stets mit dem Auftreten von Stellen sehr hoher Feldstärken verbunden ist.

### Allgemeiner Überblick über die Feld- und Inhomogenitätswirkungen.

Im homogenen Feld tritt eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  von der Feldstärke aus verschiedenen Gründen auf: einmal als Kerreffekt, d. h. durch die Anisotropie der Molekeln, dann als Sättigung bei Erreichung der vollkommenen Ausrichtung aller Dipole. Die dabei zustande kommenden Änderungen von  $\varepsilon$  sind in erster Näherung proportional dem Quadrat der Feldstärke. Sie sind außerdem verschieden je nach Art der im Kondensator befindlichen Molekeln. Besitzen diese kein Dipolmoment, so fällt der Sättigungseffekt und ein Teil des Kerreffekts, bedingt durch Dipolorientierung, fort. Ist die einzelne Molekel außerdem noch isotrop in bezug auf ihre Polarisierbarkeit, so verschwindet auch der andere Teil des Kerreffektes. Stets bleibt jedoch eine bisher noch nicht erwähnte Erscheinung: die der Wirkung der Elektrostriktion zuzuschreibende Änderung von  $\varepsilon$ . Sie ist dadurch bedingt, daß polarisierbare Materie im Feld Energie gewinnt, und deshalb durch Hereinziehen von Molekeln aus feldfreien in felderfüllte Räume eine Verdichtung der Materie zwischen den Kondensatorbelegungen entsteht. Die Elektrostriktion kann man also schon als eine Wirkung ansehen, die einer örtlichen Verschiedenheit des Feldes im Flüssigkeitsraum zuzuschreiben ist.

Wir werden jedoch gleich noch eine andere Art von Inhomogenitätseffekten kennenlernen. Elektrostriktion, also erhöhte Dichte im Felde, ist nämlich überall vorhanden, wo ein elektrisches Feld herrscht, gleichgültig, ob dieses Feld homogen oder inhomogen ist. Es gibt jedoch auch andere Effekte, die an allen Stellen verschwinden, an denen ein beliebig starkes aber homogenes Feld vorhanden ist, und umgekehrt auch dort auftreten, wo ein sehr kleines Feld von großer Inhomogenität herrscht.

Man behandelt die Elektrostriktion am einfachsten phänomenologisch und erhält eine relative Änderung des spezifischen Volumens  $v$  (bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$ ):

$$\frac{\Delta v_{pT}}{v} = - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi}. \quad (1)$$

$\partial \varepsilon / \partial p$  stellt dabei die Gesamtänderung der Dielektrizitätskonstante mit steigendem Druck dar<sup>1)</sup>. Das Auftreten der Elektrostriktion ist also abhängig davon, inwieweit  $\varepsilon$  mit dem Druck  $p$  variiert [3].

Eine Molekulartheorie der Elektrostriktion besteht — außer für Gase — noch nicht. Man kann sich jedoch leicht eine gewisse Vorstellung der Verhältnisse machen, wenn man gemäß Bild 1 beachtet, daß im elektrischen Feld jede Molekel ein induziertes Moment enthält, und diese Momente sich gegenseitig anziehen. Die Kohäsion der Flüssigkeit wird dadurch erhöht, und die Flüssigkeit wird komprimiert. Für polare Flüssigkeiten wirkt die Orientierung der Dipole in gleichem Sinne mit.

<sup>1)</sup> Die Gl. (1) ist eine mögliche Darstellung der Elektrostriktion und entspricht den ursprünglichen Ausführungen von H. v. Helmholtz [Ann. d. Phys. 13 (1881) S. 385].

Wir kommen nun zu Wirkungen, die tatsächlich der Inhomogenität des Feldes zuzuschreiben sind:

Eine Dipolmolekel erfährt bekanntlich im inhomogenen Feld nicht nur eine Ausrichtung, sondern auch eine (ponderomotorische) Kraft, die bestrebt ist, die Molekel zu Stellen höherer Feldstärke hinzuzuziehen. Diese Kraft  $\mathfrak{R}$  ist darstellbar als  $\mathfrak{R} = \mu \text{ grad} \cdot \mathfrak{F}$ , falls  $\mu$  das Dipolmoment und  $\mathfrak{F}$  die wirksame Feldstärke ist. Denken wir uns etwa polare Molekeln in einem unpolaren Medium gelöst, dann wird obige Kraft verursachen, daß Dipole so lange zu Stellen höherer Feldstärke hinstreben, bis Gleichgewicht mit dem durch das Konzentrationsgefälle entstehenden, entgegenwirkenden osmotischen Druck besteht. Die im Gleichgewichtszustand gemessene Konzentrationsverteilung gibt Auskunft über das innere Feld  $\mathfrak{F}$ , das an den einzelnen Orten herrscht.

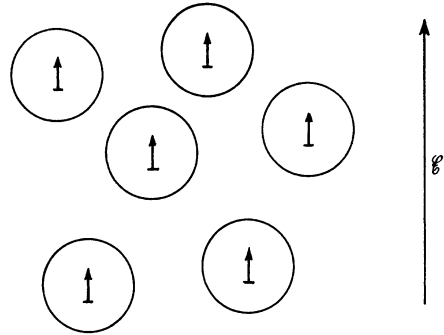


Bild 1. Durch ein äußeres Feld  $\mathfrak{E}$  induzierte Momente in polarisierbaren Molekeln, die durch gegenseitige Wechselwirkung zu einer Kontraktion (Elektrostriktion) führen werden.

Andererseits gestattet auch die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, gewisse Folgerungen: Sie gibt Auskunft über die Größe der Reibung, die die einzelne Molekel in einer umgebenden Flüssigkeit bei Translation erfährt. P. Debye [4] hat mit erstaunlich gutem Erfolg bei Behandlung der anomalen Dispersion der Dielektrizitätskonstante die rotatorische Reibungskraft auf den einzelnen drehenden Dipol darstellen können durch die Stokessche Formel für Kugeln im zähen Medium:  $8\pi\eta\sigma^3 \cdot \dot{\varphi}$  ( $\dot{\varphi}$  = Winkelgeschwindigkeit,  $\eta$  = Zähigkeit). In unserem Falle wird man daran denken, die Stokessche Formel der translatorischen Reibung auf Kugeln (des Halbmessers  $\sigma$ ) anzuwenden.

Falls  $v$  die (im stationären Falle erreichte) Geschwindigkeit ist, gilt für die Bremskraft  $\mathfrak{R} = -6\pi\eta\sigma \cdot v$ . Da aus Messungen der anomalen Dispersion Erfahrungen darüber vorliegen, inwieweit der Wert für die Zähigkeit  $\eta$  für den molekularen Reibungsmechanismus noch Gültigkeit hat<sup>1)</sup>, wird man zu interessanten Vergleichen kommen, falls man Wanderungsgeschwindigkeiten von Dipolen im inhomogenen Feld für verschieden zähe Lösungsmittel ( $\eta$  variiert), verschieden große Dipolmolekeln (Änderung von  $\sigma$ ) und für verschiedene Temperaturen (Variation von  $\eta$  mit  $T$ ) beobachtet. Die Stokessche Formel hat sich übrigens für kolloide Teilchen gut bewährt, wie man aus Versuchen über die Brownsche Bewegung weiß.

Unpolare Flüssigkeiten im inhomogenen Feld verlangen eine weitere Unterteilung in sich verschieden verhaltende Gruppen von Stoffen: in solche mit und solche ohne Quadrupolmoment.

Man erhält diese Klassifikation nach P. Debye [5] in folgender Weise: Wir betrachten eine Molekel, bestehend aus irgendeiner Anzahl Ladungen  $e_i$ , mit

<sup>1)</sup> Im Falle der Rotation muß man zur Darstellung der Versuche die Zähigkeit  $\eta$  im allgemeinen etwas kleiner als die viskosimetrisch gemessene annehmen. Die Variation mit der Temperatur stimmt dagegen ausgezeichnet [G. Martin: Phys. Z. 37 (1936) S. 665]. Immerhin bleibt schon merkwürdig genug, daß die auf hydrodynamischen Rechnungen beruhende Formel von G. Stokes noch für einzelne Molekeln so gut gilt.

Koordinaten  $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$  in einem rechtwinkligen System. Der Koordinatenanfang liege im Innern der Molekel, sei aber sonst willkürlich. Ist  $\Phi$  das Potential eines äußeren Feldes am Koordinatennullpunkt, so erhält man das Potential für die Stelle  $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$  durch Reihenentwicklung als

$$\Phi_i = \Phi + \left( \xi_i \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \eta_i \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \zeta_i \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + \frac{1}{2} \left( \xi_i^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \eta_i^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \zeta_i^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + 2 \xi_i \eta_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \dots \right) + \dots$$

Für die potentielle Energie der gesamten Molekel im äußeren Felde gilt also

$$\Sigma e_i \Phi_i = \Sigma e_i \Phi + \sum \left( e_i \xi_i \frac{\partial \Phi}{\partial x} + e_i \eta_i \frac{\partial \Phi}{\partial y} + e_i \zeta_i \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + \frac{1}{2} \sum \left( e_i \xi_i^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \dots \right) + \dots$$

In diesem Ausdruck sind  $\Phi, \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \dots, \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \dots$  das äußere Feld kennzeichnende Konstanten, nämlich  $\Phi$  das Potential,  $-\frac{\partial \Phi}{\partial x}, -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$  die Komponenten des elektrischen Feldes und

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \end{vmatrix}$$

der Tensor der Feldinhomogenität. Die Molekel wird charakterisiert durch bestimmte Summen von Produkten aus Ladungen  $e_i$  und Abständen  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$ . Die erste der Summen  $\Sigma e_i$ , die totale Ladung, ist nur für Ionen  $\neq 0$ . Die Ausdrücke  $\Sigma e_i \xi_i, \Sigma e_i \eta_i, \Sigma e_i \zeta_i$  sind die Komponenten des elektrischen Dipolmomentes und das gesamte zweite Glied läßt sich darstellen als skalares Produkt  $-(\mu \cdot \mathfrak{E})$ . Besitzt eine Molekel so hohe Symmetrie, daß auch diese Summen verschwinden, so wird der nächste Ausdruck maßgebend für die Energie im Feld. Die 6 Größen

$$\begin{aligned} \Theta_{11} &= \Sigma e \xi_i^2 & \Theta_{12} &= \Sigma e_i \xi_i \eta_i \\ \Theta_{22} &= \Sigma e_i \eta_i^2 & \Theta_{23} &= \Sigma e_i \eta_i \zeta_i \\ \Theta_{33} &= \Sigma e_i \zeta_i^2 & \Theta_{31} &= \Sigma e_i \zeta_i \xi_i \end{aligned}$$

nennt man die elektrischen Trägheitsmomente der Molekel, und die Energie im Feld ist symbolisch darstellbar als  $\frac{1}{2} \text{tens} \left( \Theta \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} \right)$ .

Einen anschaulichen Begriff von dieser Einteilung in Molekeln verschiedener Art erhält man besser in folgender Weise: Das Potential eines Ions  $e/r$ , differenziert nach dem Abstand, liefert bekanntlich das eines Dipols  $\mu$ :

$$e \, dr \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{r} \right) = \mu \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{r} \right).$$

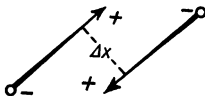


Bild 2. Quadrupol, aus zwei Dipolen aufgebaut.

Dieser Vorgang entspricht der Entstehung eines Dipols aus der Ladung, in dem man sich in der Entfernung  $\Delta x$  eine zweite Ladung mit umgekehrtem Vorzeichen angebracht denkt, und dann den Grenzübergang  $\Delta x \rightarrow 0$  vornimmt. Entsprechend erhält man das Potential des den elektrischen Trägheitsmomenten  $\Theta_{ik}$  zugehörigen Quadrupols aus dem des Dipols durch Differentiation, d. h. man setzt neben den ursprünglichen Dipol in der später gegen Null gehenden kleinen Entfernung  $\Delta x$  einen zweiten Dipol von entgegengesetzter Richtung.

Man erhält so ein Gebilde, das dem Bild 2 entspricht.

Die potentielle Energie einer solchen Molekel mit endlichem Quadrupolmoment tritt also erst in inhomogenen Felde auf. Sie wirkt sich aus, in erster Näherung, in einer Orientierung. In einem inhomogenen Felde, das etwa durch eine einer Platte gegenüberstehenden Spitze erzeugt ist, wird sich ein Quadrupol, wie Bild 3 zeigt, bevorzugt in die Lage a oder b stellen, je nachdem die Spitze negativ oder positiv geladen ist. Ist an diesen Quadrupol in der Molekel eine anisotrope Polarisierbarkeit gekoppelt — im Bild ist der Polarisierbarkeitstensor durch die Ellipse angedeutet —, so wird einmal die Flüssigkeit in der Nähe der Spitze eine erniedrigte Dielektrizitätskonstante (Fall a), das andere Mal eine erhöhte (Fall b) besitzen. Eine Flüssigkeit mit Quadrupolmolekeln zeigt also im inhomogenen Felde einen feldrichtungsabhängigen Anteil von  $\epsilon$ .

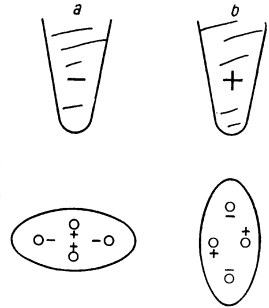


Bild 3. Orientierung eines Quadrupols im Feld einer Spitze bei verschiedenem Ladungssinn dieser Spitze.

Molekeln mit noch höherer Symmetrie erfahren auch in inhomogenen Feldern keine (wesentliche) Beeinflussung mehr, so daß keine auf Feldinhomogenitäten zurückführbaren Erscheinungen zu erwarten sind. Ein Beispiel für eine so hoch symmetrische Molekel gibt etwa der tetraedrisch gebaute Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) (Bild 4). Aber auch Molekeln wie die des n-Hexans sind quadrupollos.

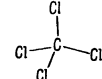
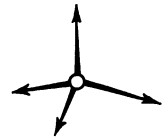


Bild 4. Beispiel für höhere Ladungssymmetrie: Oktupolmolekel  $\text{CCl}_4$ .

Wir wollen nun versuchen, die vorstehende Betrachtung etwas quantitativer zu fassen. Wir wiederholen dazu kurz den rechnerischen Vorgang im analogen Fall der polaren Ausrichtung.

Der Beitrag der Dipole zu  $\epsilon$  läßt sich bekanntlich folgendermaßen berechnen: Während im feldfreien Raum die Zahl der Molekeln, deren Momente in ein gegebenes Raumrichtungselement  $d\Omega^1$  weisen (Bild 5), gleich  $A d\Omega$  ist ( $A$  ist eine nur von der gesamten betrachteten Molekelzahl abhängige Konstante), wird nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz diese Zahl in einem Feld  $\mathfrak{F}$

von diesem abhängig gemäß der Formel  $A \cdot e^{-\frac{u}{kT}} d\Omega$  mit der potentiellen Energie  $u = -\mu F \cdot \cos \theta$  ( $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $kT$  = Temperaturenergie). Das mittlere der Dipolorientierung zuzuschreibende Moment in der Feldrichtung ist also

$$\bar{m} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos \theta} \mu \cos \theta d\Omega}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} A \cdot e^{\frac{\mu F}{kT} \cos \theta} d\Omega},$$

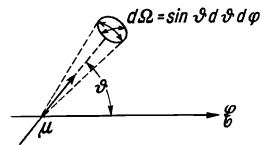


Bild 5. (Zur Definition der Winkel  $\theta, \varphi$ .)

oder für kleine Felder integriert

$$\bar{m} = \frac{\mu^2}{3kT} \mathfrak{F}.$$

Mit den bekannten Formeln für die Molekularpolarisation und -refraktion [5] läßt sich daraus der Beitrag  $\Delta\epsilon$  der orientierten Dipole zur Dielektrizitätskonstante errechnen.

<sup>1)</sup>  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ .



Genau ebenso verfahren wir im Fall des Quadrupols im ungleichförmigen Feld. Die potentielle Energie  $u$  im Boltzmann-Faktor wird  $\frac{1}{2} \text{tens} \left( \Theta \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{r}} \right) = u(\varphi, \psi, \vartheta)$ , die Wahrscheinlichkeit für die Richtungsverteilung auf den Raumwinkel  $d\Omega$ :

$$A \cdot e^{-\frac{\text{tens} \left( \Theta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{r}} \right)}{2kT}} d\Omega.$$

Das Moment, das eine Molekel mit dem Polarisierbarkeitstensor  $(\alpha_{ik})$  im Felde  $\mathfrak{F}$  bei durch Winkel  $\varphi, \vartheta, \psi$  beschriebener Richtung annimmt, ist eine Funktion:

$$m_{\mathfrak{F}} = f(\alpha_{ik}, \cos \varphi, \cos \psi, \cos \vartheta, \sin \varphi, \sin \psi, \sin \vartheta),$$

also gilt

$$\bar{m} = \frac{\iint A e^{-\frac{u(\varphi, \psi, \vartheta)}{kT}} m_{\mathfrak{F}} d\Omega}{\iint A \cdot e^{-\frac{u(\varphi, \psi, \vartheta)}{kT}} d\Omega},$$

Eine Auswertung in diesem allgemeinsten Falle ist kaum möglich. Um zu konkreten Aussagen zu kommen, müssen wir uns auf irgendwelche rechnerisch durchführbare Beispiele beschränken, die wir zugleich so wählen werden, daß man sie experimentell verwirklichen kann.

### Nachweiswege.

Nach vorstehenden Ausführungen ist also  $\varepsilon$  von den Feldeigenschaften nicht vollkommen unabhängig, sondern enthält ein Glied, das von der Feldstärke  $\mathfrak{E}$  abhängt, und ein zweites, das der Wirkung der Feldinhomogenität zuzuschreiben ist:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta \varepsilon(\mathfrak{E}) + \Delta \varepsilon \left( \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{r}} \right).$$

Wir wollen zusehen, auf welche Weise man über den Anteil  $\Delta \varepsilon \left( \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{r}} \right)$  experimentell etwas erfahren kann. Aus Versuchen weiß man, daß das feldabhängige Glied auch bei sehr hohen Feldstärken nur wenige  $\text{‰}$  von  $\varepsilon_0$  beträgt, und es ist zu vermuten, daß das andere Glied mindestens ebenso klein ausfällt. Experimentelle Aussagen sind also nur mit Meßanordnungen höchster Empfindlichkeit zu erwarten.

Messungen von Kapazitätsänderungen kann man leicht zu hohen Empfindlichkeiten treiben, da sie auf relative Meßmethoden zurückführbar sind. Untersucht man mit solchen Methoden die Kapazität von Kondensatoren, die ein inhomogenes Feld besitzen, so lassen sich aus Kapazitätsänderungen Schlüsse auf das Glied  $\Delta \varepsilon \left( \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{r}} \right)$  ziehen. Der Kondensator muß so gewählt werden, daß die Feldverhältnisse sich rechnerisch beherrschen lassen, und außerdem muß er möglichst starke Feldinhomogenitäten aufweisen.

Ein besonders einfaches und übersichtliches Beispiel eines Kondensators mit inhomogenem Feld ist der Zylinderkondensator mit möglichst dünnem Innenleiter. Wir wollen an ihm durch etwas genauere Betrachtung klären, welche Kapazitätsänderungen bei technisch möglichem Aufbau zu erwarten sind. Die folgenden Rechnungen sind dabei zunächst unabhängig davon, durch welchen Mechanismus der Zusatz  $\Delta \varepsilon$  zustande kommt.

Die Kapazität eines Zylinderkondensators errechnet sich bekanntlich in folgender Weise: Mit  $\text{div } \mathfrak{D} = 4\pi\rho$  ( $\mathfrak{D}$  = dielektrische Verschiebung,  $\rho$  = Ladungsdichte) gilt für den Zylinderkondensator von der Länge  $l$  und mit der Gesamtladung  $Q$

$$2\pi r \mathfrak{D} = 2\pi r \varepsilon \mathfrak{E} = 4\pi \frac{Q}{l}. \quad (2)$$

Nun ist  $\mathfrak{E}$  als Gradient eines Potentials darstellbar:  $\mathfrak{E} = -\frac{\partial\Phi}{\partial r}$ ; also wird aus Gl. (2)

$$2\pi r \varepsilon \frac{\partial\Phi}{\partial r} = -\frac{4\pi Q}{l} \quad \text{oder} \quad \Phi_i - \Phi_a = -2 \frac{Q}{l} \int_{r_a}^{r_i} \frac{dr}{\varepsilon r}. \quad (3)$$

Mit Hilfe der Beziehung Elektrizitätsmenge = Kapazität · Potential ergibt sich für die Kapazität des Zylinderkondensators

$$C = -\frac{l}{2 \int_{r_a}^{r_i} \frac{dr}{\varepsilon r}}. \quad (4)$$

Ist  $\varepsilon$  konstant (=  $\varepsilon_0$ ), so läßt sich diese Gleichung einfach integrieren und gibt die bekannte Formel für die Kapazität eines Kabels

$$C = \frac{\varepsilon_0 l}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} = \varepsilon_0 C_0. \quad (5)$$

Ist  $\varepsilon$  dagegen eine Funktion von  $\mathfrak{E}$  und  $\partial\mathfrak{E}/\partial r$ , so kann man wegen

$$\mathfrak{E} = -\frac{\Phi_i - \Phi_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \cdot \frac{1}{r} = f(r) \quad \text{und} \quad \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial r} = \frac{\Phi_i - \Phi_a}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \cdot \frac{1}{r^2} = f(r) \quad (6)$$

für  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon(\mathfrak{E}) + \Delta\varepsilon(\partial\mathfrak{E}/\partial r)$  auch schreiben:  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon(r)$ . Damit erhält man

$$C = -\frac{l}{2 \int_{r_a}^{r_i} \frac{dr}{\varepsilon_0 r \left(1 + \frac{\Delta\varepsilon(r)}{\varepsilon_0}\right)}} = -\frac{l}{2 \int_{r_a}^{r_i} \frac{dr}{\varepsilon_0 r} \left(1 - \frac{\Delta\varepsilon(r)}{\varepsilon_0}\right)} = \varepsilon_0 C_0 \left(1 + \frac{2C_0}{l} \int_{r_a}^{r_i} \frac{\Delta\varepsilon(r) dr}{r}\right).$$

Die Wirkung der Änderung von  $\varepsilon$  ergibt für den Zylinderkondensator also eine Kapazitätsänderung  $\Delta C$ , die sich zu

$$\Delta C = 2\varepsilon_0 \frac{C_0^2}{l} \int_{r_a}^{r_i} \frac{\Delta\varepsilon(r) dr}{r}$$

oder umgeformt zu

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{2C_0}{l} \int_{r_a}^{r_i} \frac{\Delta\varepsilon(r) dr}{r} \quad (7)$$

errechnen läßt<sup>1)</sup>.

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich die Größenordnung der zu erwartenden Kapazitätsänderungen abschätzen, wenn man sich Kenntnis von Verlauf und Größe der Funktion  $\Delta\varepsilon(r)$  auf andere Weise verschaffen kann. Bevor wir die Funktion  $\Delta\varepsilon(r)$

<sup>1)</sup> Diese Berechnungsart ist eigentlich nicht streng. Man müßte  $\varepsilon = f\left(\mathfrak{E}, \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial r}\right)$  in die Differentialgleichung (3) einführen und diese hierauf integrieren. So wären nämlich Abweichungen vom logarithmischen Potentialverlauf eingeschlossen, die durch die Glieder  $\Delta\varepsilon$  verursacht werden. Solange jedoch die Zusatzglieder  $\Delta\varepsilon$  sehr klein sind, führen beide Rechnungsarten zum gleichen Ergebnis.

aus molekulartheoretischen Betrachtungen ableiten, wollen wir uns einen Überblick verschaffen, was sich für einen Versuchskondensator praktisch erreichen läßt: Man denke sich einen Wollaston-Draht von etwa  $20 \mu$  Dicke in einem 2 cm dicken Rohr ausgespannt. Dann beträgt die Kapazität/cm Länge etwa  $0,1 \text{ pF}$ . Bei Anlegen einer Potentialdifferenz von  $2000 \text{ V}$  ergibt sich die maximale Feldstärke am Draht zu  $\mathcal{E} = 300\,000 \text{ V/cm}$ , die — genügende Reinheit vorausgesetzt — unter den für Flüssigkeiten üblichen Durchschlagsspannungen liegt. Der Inhomogenitätstensor, der sich auf das Glied  $\partial\mathcal{E}/\partial r$  reduziert beträgt am Draht  $3 \cdot 10^8 \text{ V/cm}^2$ .

Wir nehmen an, daß eine Änderung von etwa  $1/1000 \text{ pF}$  noch nachweisbar ist, und die Gesamtkapazität des Zylinderkondensators durch Parallelschaltung von 30 Röhren zu je 10 cm Länge auf etwa  $30 \text{ pF}$  gebracht werden kann. Würde sich  $\varepsilon$  im Gesamtraum um  $3 \cdot 10^{-5}$  ändern, so wäre dies gerade noch nachweisbar. Tatsächlich ändert sie sich nur am Innenleiter merkbar, in größeren Abständen kaum mehr. So müssen wir also auf Gl. (7) zurückgreifen und finden, wenn  $\Delta\varepsilon_{\max}$  die größte unmittelbar am Draht erreichte Änderung von  $\varepsilon$  ist,

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,2 \cdot \Delta\varepsilon_{\max} \cdot \int_{r_a}^{r_i} \frac{1}{r^n} dr.$$

Für  $n = 3$ , d. h. für eine Funktion  $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{\max} \cdot \frac{r_i^2}{r^2}$  — und diese ist meist gültig — wird

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,1 \cdot \Delta\varepsilon_{\max}; \quad (8)$$

d. h. für die von uns betrachtete Meßgenauigkeit von  $1/1000 \text{ pF}$  bei  $30 \text{ pF}$  Gesamtkapazität muß  $\Delta\varepsilon_{\max} = 3 \cdot 10^{-4}$  werden. Als experimentell auftretende Wirkung sei zum Vergleich der Sättigungseffekt angegeben, der unter den vorliegenden Feldverhältnissen am Draht etwa  $10/100$  beträgt. Bei der Beurteilung experimenteller Aussichten muß man jedoch berücksichtigen, daß diese Untersuchung auf Relativmessungen zurückführbar ist und sich daher noch wesentlich höhere Genauigkeiten erzielen lassen.

Es wäre möglich, daß eine andere Kondensatorform mit einfachen Feldverhältnissen, nämlich der Kugelkondensator, für die Feststellung von Inhomogenitätseffekten günstiger ist, z. B. eine größere Feldinhomogenität im Vergleich zu den auftretenden Feldstärken zeigt. Experimentell verwirklichen ließen sich die Verhältnisse des Kugelkondensators in der Form Spitze gegen Platte, wobei wir näherungsweise mit den halben für den Kugelkondensator gültigen Werten rechnen wollen. Die für diesen Kondensator gültige Abschätzung der Kapazitätsänderung analog Gleichung (7) wird:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{1}{2} \cdot r_{\text{Spitze}} \int_{\infty}^{r_{\text{Spitze}}} \frac{\Delta\varepsilon(r) dr}{r^2},$$

und für das Feld bzw. die Feldinhomogenität gilt:

$$\mathcal{E} = \frac{\Phi_i - \Phi_a}{r^2} \cdot r_{\text{Spitze}}, \quad \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial r} = - \frac{\Phi_i - \Phi_a}{r^3} \cdot r_{\text{Spitze}}.$$

Die Kapazität einer Spitze mit dem Halbmesser  $10 \mu$  beträgt etwa  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ pF}$ . Um also z. B.  $10 \text{ pF}$  inhomogen wirksame Kapazität zu haben, müßte man etwa

20000 solcher Spitzen gegenüber einer Platte aufbauen, wobei noch die durch die Häufung von Spitzen bedingten in Bild 6 angedeuteten Abmessungen einzuhalten sind.

Bei etwa 300 V Potentialdifferenz beträgt die maximale Feldstärke an der Spitze 300000 V/cm, und die Inhomogenität wird  $2 \cdot 3 \cdot 10^8$  V/cm<sup>2</sup>. Sie ist um den Faktor 2 günstiger gegenüber dem Zylinderkondensator, und um diesen Faktor würde Inhomogenitätswirkung gegenüber Feldstärkewirkung bei dem Spitzen-Platten-Kondensator bevorzugt sein. Dieser verhältnismäßig geringfügige Faktor 2 dürfte kaum die wesentlich schwierigere experimentelle Verwirklichung aufwiegen, ganz abgesehen von dem weiteren Bedenken, daß die Behandlung der einzelnen Spitzen als halber Kugelkondensator auch nicht einwandfrei ist.

Noch ein paar Worte zur Schaltungstechnik!

Die Untersuchungen an dem inhomogenen Kondensator würden zweckmäßig folgendermaßen stattfinden:

In einer gegen relative Kapazitätsänderungen hochempfindlichen Meßanordnung — es ist gleichgültig, ob sie nach der Schwebemethode oder als Brücke aufgebaut ist — wird der inhomogene Kondensator so eingeschaltet, daß man an ihn, ohne sonstige Änderungen zu bewirken, neben der geringen Meßwechselspannung eine höhere Gleichspannung anlegen kann (Bild 7). Dieses Verfahren hat sich bei Messungen des Sättigungseffektes an polaren Flüssigkeiten bewährt [2]. Es ist günstiger als dasjenige, bei dem man mit verschieden großer Wechselspannung arbeitet. Der Sperrkondensator  $C$ , der die Gleichspannung abtrennt, muß dabei so gebaut sein, daß er durch die Spannungsbelastung keinerlei Kapazitätsänderungen im Meßkreis verursacht.  $F$  bedeutet ein Filter, das dafür sorgt, daß Schaltmaßnahmen wie Wegnahme der Überlagerungsspannung oder Umpolung nicht zu meßbaren Ausschlägen am Meßkondensator führen.

Man könnte denken, die bei den Zylinderkondensatoren auftretenden dünnen Innenleiter der Kondensatorröhrchen könnten irgendwelche experimentelle Schwierigkeiten bedingen. Ein Teil der Kapazität eines jeden Röhrchens vom inhomogenen Kondensator ist nämlich sozusagen über einen Vorwiderstand angeschlossen. Die Abschätzung des Fehlers ( $\approx \operatorname{tg} \delta$ ) ergibt für eine Kreisfrequenz von  $\omega = 10^6$  s<sup>-1</sup> und für einen Drahtwiderstand von etwa 1  $\Omega$  einen Verlustwinkel  $\operatorname{tg} \delta = 10^{-6}$ . Man kann im übrigen bis zu einem gewissen Grade die extrem dünnen Wollaston-Drähte vermeiden, wenn man in Kauf nimmt, mit einer Durchmesserergrößerung des Innenleiters die zu überlagernde Gleichspannung proportional zu erhöhen.

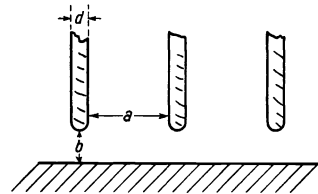


Bild 6. Notwendige Abstandsverhältnisse bei einer Häufung von Spitzen gegen eine Platte zwecks Erzielung wirksamer Spitzenfelder ( $a > b \gg d$ ).

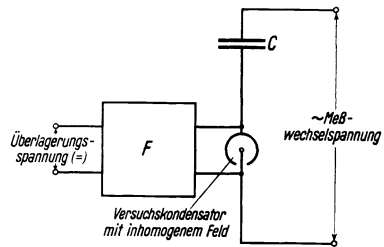


Bild 7. Einschaltung des Versuchskondensators in eine Meßanordnung.

### Abschätzung der verschiedenen Effekte.

Wir kommen nun zur Abschätzung der Funktion  $\Delta\epsilon(r)$  und ihres Verlaufes aus molekulartheoretischen Rechnungen:

a) Inhomogenitätswirkungen.

**1. Ausrichtung von Quadrupolmolekeln.** Zur quantitativen Ableitung nehmen wir eine Quadrupolmolekel gemäß Bild 8 (Stangenquadrupel) an.  $\text{CS}_2$  würde z. B. diese Form haben. Der Trägheitstensor ( $\Theta$ ), bezogen auf die Achsen  $x, y, z$ , hat die Form

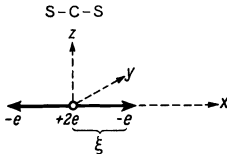


Bild 8. Stangenquadrupel  $\text{CS}_2$ .

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Theta_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Theta_{33} \end{vmatrix} \quad \text{mit } \Theta_{22} = \Theta_{33} = \Theta \approx 2e\xi^2.$$

Der Polarisierbarkeitstensor, bezogen auf die gleichen Achsen, gibt, da er rotations-symmetrisch ist,  $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} = \alpha_{33}$ . Beim Feld des Zylinderkondensators reduziert sich der Inhomogenitätstensor auf das Glied  $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial r} = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} \cdot \frac{\epsilon + 2}{3}$  1), die potentielle Energie im inhomogenen Feld wird also:  $-\frac{1}{2} \Theta \frac{\partial F}{\partial r} \cos^2 \vartheta$  (Winkel  $\vartheta$  vgl. Bild 9). Das vom inneren Feld  $\mathfrak{F}$  in Richtung  $\mathfrak{E}$  in einer Molekel induzierte Moment wird:

$$m = \alpha_{11} \cos^2 \vartheta + \alpha_{22} \sin^2 \vartheta.$$

Damit gilt für das mittlere Moment einer Molekel im Felde  $F$

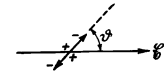


Bild 9. Lage des Quadrupols im Feld.

$$\bar{m} = \frac{\int A \cdot e \frac{\Theta}{2kT} \frac{\partial F}{\partial r} \cos^2 \vartheta (\alpha_{11} \cos^2 \vartheta + \alpha_{22} \sin^2 \vartheta) F d\Omega}{\int A \cdot e \frac{\Theta}{2kT} \frac{\partial F}{\partial r} \cos^2 \vartheta d\Omega}.$$

Zur Integration setzen wir

$$\frac{\Theta}{2kT} \frac{\partial F}{\partial r} = x, \quad \cos \vartheta = y, \quad d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta^2 = 2\pi dy;$$

also wird:

$$\bar{m} = \frac{\int [(\alpha_{11} - \alpha_{22}) y^2 + \alpha_{22}] e^{+xy} dy}{\int e^{xy} dy},$$

oder, wenn wir beachten, daß im ersten Glied der Nenner die Ableitung des Zählers nach  $x$  ist:

$$\bar{m} = (\alpha_{11} - \alpha_{22}) \frac{\partial}{\partial x} \int e^{xy} dy + \alpha_{22}.$$

Es genügt, das Integral  $y = \int e^{xy} dy$  durch Reihenentwicklung zu lösen:

$$y = \int_0^1 \left( 1 + \frac{xy^2}{3} + \dots \right) dy = y - \frac{xy^3}{3} = 1 - \frac{x}{3} + \dots$$

Damit erhält man schließlich für das mittlere Moment der Molekel

$$\bar{m} = \left( \frac{\alpha_{11} + 2\alpha_{22}}{3} + \frac{\alpha_{11} - \alpha_{22}}{9} \frac{\Theta}{2kT} \right) \mathfrak{F}.$$

1) Die im Innern eines Dielektrikums auf eine Molekel wirkende Kraft ist bedingt durch das innere Feld, das mit der Feldstärke im Vakuum durch die Beziehung  $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \cdot \frac{\epsilon + 2}{3}$  zusammenhängt.

2) Integration über  $d\varphi$  ( $\varphi =$  Winkel um Feldrichtung) schon ausgeführt!

Der erste Teil ist das gewöhnliche, der mittleren Polarisierbarkeit entsprechende induzierte Moment je Molekel, das zweite Glied stellt die gesuchte Abhängigkeit der Polarisation von der Feldinhomogenität dar. Unter Zuhilfenahme der Gleichungen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{C} + \frac{4\pi}{3} n \bar{m}, \quad \mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{C} = \mathfrak{C} + 4\pi n \bar{m},$$

kann man die Formel auf Änderung von  $\varepsilon$  umrechnen ( $n$  = Konzentration der Molekeln):

$$\Delta \varepsilon = \frac{4\pi}{3} n (\alpha_{11} - \alpha_{22}) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^3 \frac{\Theta}{2kT} \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial r}.$$

Man erkennt sofort, daß  $\Delta \varepsilon$  mit dem Feld das Vorzeichen wechselt. Bei den Kondensatoren Spitze gegen Platte oder Draht gegen Zylinder muß man also je nach dem Sinn der angelegten Gleichspannung eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Kapazität erwarten.

Die Größenordnung der Kapazitätsbeeinflussung läßt sich abschätzen, wenn wir für den speziellen Fall des Schwefelkohlenstoffes ( $\text{CS}_2$ ) Zahlen einsetzen<sup>1</sup>). Es wird:

$$\varepsilon = 2,64, \quad \alpha_{11} = 151 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad \alpha_{22} = \alpha_{33} = 55 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \\ kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}, \quad \Theta \approx 10^{-25} \text{ e. s. E.} = 10 \text{ D} \times \text{\AA}^2, \quad n = 10^{22} / \text{cm}^3.$$

In dem Feld  $\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial r} = 3 \cdot 10^8 \text{ V/cm}^2 = 10^6 \text{ e. s. E.}$  gilt also  $|\Delta \varepsilon| = 4 \cdot 10^{-6}$ . Bei Berücksichtigung der Integration für den Übergang von  $\Delta \varepsilon$  auf  $\Delta C/C$ -Werte ergibt sich  $\frac{\Delta C}{C} \approx \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ .

**2. Wanderung polarer Molekeln.** Im inhomogenen Feld erfährt ein Dipol  $\mu$  nicht nur ein Drehmoment, sondern auch eine Kraft, die ihn in Richtung des wachsenden Feldes zieht, wenn er mit diesem einen Winkel  $< \frac{\pi}{2}$  bildet, oder in Richtung des abnehmenden Feldes treibt, falls er einen Winkel  $> \frac{\pi}{2}$  hat. Es gilt für die Größe der ponderomotorischen Kraft, die in radialer Richtung wirkt, beim Zylinderkondensator

$$K = \mu \frac{\partial F}{\partial r} \cos \theta.$$

Da nun im elektrischen Feld im Mittel mehr Dipole der ersten als der zweiten Richtung vorhanden sind — das Feld erzeugt eine Orientierung im Gleichgewicht mit der Temperaturbewegung —, kommt eine gewisse Wanderung polarer Molekeln in Richtung wachsender Feldstärke zustande. Es müssen also in einer Lösung Konzentrationsunterschiede entstehen. Einer beliebig hohen Anreicherung von Molekeln wirkt der osmotische Druck entgegen, der die Dipole im unpolaren Lösungsmittel gleichmäßig zu verteilen sucht. So ergibt sich ein gewisser Gleichgewichtszustand derart, daß ein definiertes Konzentrationsgefälle z. B. vom Draht nach außen für den Zylinderkondensator bei bestimmter Spannung erreicht wird. Die Berechnung dieses Gleichgewichtes verläuft analog zu einer Überlegung, die man für das Sedimentationsgleichgewicht kolloider Teilchen angestellt hat:

Der Druckzuwachs, der an einer Stelle mit der Inhomogenität  $\partial F / \partial r$  zu erwarten ist, wird

$$d p_{\text{inh}} = \bar{m} n \frac{\partial F}{\partial r} dr,$$

<sup>1</sup>) Zahlenwerte entnommen aus H. A. Stuart: Molekülstruktur. Berlin (1934).

<sup>2</sup>) 1 D (Debye) =  $10^{-18}$  e. s. E. als Maß für das Dipolmoment.

1 D  $\times$   $\text{\AA}^2$  =  $10^{-26}$  e. s. E. als Maß für das molekulare Quadrupolmoment.

nämlich gleich der Änderung der potentiellen Energie  $\bar{m}\bar{\mathfrak{E}}$  eines Dipols  $\bar{m}$  im Felde  $\bar{\mathfrak{E}}$  längs der Strecke  $dr$ , multipliziert mit der Konzentration der Dipole  $n$ . Zur Ermittlung des mittleren Momentes  $\bar{m}$  bedienen wir uns des üblichen Ansatzes (siehe S. 25)

$$\bar{m} = \frac{\int A e^{\frac{\mu F \cos \vartheta}{kT}} \mu F \cos \vartheta d\Omega}{\int A \cdot e^{\frac{\mu F \cos \vartheta}{kT}} d\Omega} = \frac{\mu^2}{3kT} F.$$

Damit wird

$$dp_{\text{inh}} = \frac{\mu^2}{3kT} n F \frac{\partial F}{\partial r} dr.$$

Andererseits ist aus der kinetischen Theorie bekannt, daß der osmotische Druck mit der Teilchenzahl nach der Formel

$$p_{\text{osm}} = kTn \quad dp_{\text{osm}} = kT dn$$

anwächst ( $k =$  Boltzmann-Konstante,  $P =$  absolute Temperatur,  $n =$  Konzentration). Im Gleichgewicht wird  $dp_{\text{inh}} = dp_{\text{osm}}$  also

$$kT dn = \frac{n\mu^2}{3kT} F \frac{\partial F}{\partial r} dr, \quad \frac{dn}{n} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} F \frac{\partial F}{\partial r} dr.$$

Integriert folgt

$$\ln \frac{n}{n_0} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \frac{F_{\text{max}}^2}{2}, \quad n = n_0 \cdot \exp\left(\frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{\mathfrak{E}_{\text{max}}^2}{2}\right).$$

Wenn man berücksichtigt, daß der im Exponent stehende Ausdruck klein ist, kann man die Exponentialfunktion entwickeln und erhält für den Konzentrationszuwachs  $\Delta n = (n - n_0)$  der Dipole durch das Feld<sup>1)</sup>

$$\Delta n = n_0 \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{\mathfrak{E}_{\text{max}}^2}{2}.$$

Für verdünnte Lösungen polarer Substanzen im unpolaren Lösungsmittel — und nur solche wollen wir betrachten — gilt eine einfache Beziehung, daß der Zuwachs von  $\varepsilon$  gegenüber dem Lösungsmittel proportional der Zahl der Dipolmolekeln ansteigt:

$$\varepsilon_{\text{Lösung}} - \varepsilon_{\text{Lösungsmittel}} = a \cdot n^2).$$

Die Steilheit  $a$  des Anstiegs von  $\varepsilon$  mit der Konzentration  $n$  kann man aus dem Moment, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und den Dichten berechnen oder einfacher aus Experimenten [6] entnehmen.

So wird die der Dipolanreicherung zuzuschreibende Änderung gegeben durch

$$\Delta \varepsilon = a \cdot n_0 \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \frac{\mathfrak{E}_{\text{max}}^2}{2}.$$

Sie ist von der Richtung des Feldes unabhängig. Überhaupt sieht bei dieser Darstellung für den Gleichgewichtszustand das Ganze einem Elektrostriktionseffekt ähnlich, und man kann — in Parallele zur Elektrostriktion polarer Gase — ihn in dieser Form auch als Elektrostriktion des Gelösten auffassen.

<sup>1)</sup> Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde bei der obigen Ableitung der osmotische Druck anstatt des chemischen Potentials verwendet, trotzdem letzteres das Ergebnis sofort anzuschreiben gestattet.

<sup>2)</sup>  $a$  ist  $\sim \frac{1}{T^4}$ .

Für das Beispiel des Nitrobenzols, gerechnet für eine Lösung in  $\text{CCl}_4$  vom Molenbruch = 0,01, wird zahlenmäßig mit

$$n_0 = 4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3, \quad \mu = 4 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}, \quad \varepsilon_{\text{Lösung}} = 2,05,$$

$$a = 3,3 \cdot 10^{-21}, \quad kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$$

für ein  $\mathfrak{E}_{\text{max}} = 300\,000 \text{ V/cm} = 10^3 \text{ e. s. E.}$  am Draht des Zylinderkondensators  $\Delta\varepsilon = 0,4 \cdot 10^{-3}$ , also umgerechnet  $\frac{\Delta C}{C} = 0,4 \cdot 10^{-4}$  erreicht.

Man kann versuchen, die Geschwindigkeit abzuschätzen, mit der es zur Gleichgewichtseinstellung kommt. Nimmt man an, daß die auftretenden Beschleunigungen der Dipolmolekeln gering sind, so folgt aus dem Stokesschen Gesetz für die Reibung  $K$  kleiner Kugeln im Medium der Zähigkeit  $\eta$

$$K = \mu \frac{\partial F}{\partial r} = 6\pi \eta v \sigma$$

( $\sigma$  = Molekelhalbmesser). Die Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  wird:

$$v = \frac{\mu}{6\pi\eta\sigma} \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r}.$$

Einsetzen der entsprechenden Zahlen  $\eta = 0,01$  Poise,  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} = 10^6 \text{ e. s. E.}$  ergibt für die Geschwindigkeit eine Größenordnung von 0,001 cm/s. Die Einstelldauer des Gleichgewichtes kann man deshalb auf Minuten einschätzen. Eine genauere Berechnung hat vorläufig keinen Wert, weil man nicht weiß, inwieweit die Anwendung des Stokesschen Gesetzes berechtigt ist, und wie weit die Versuche die gemachten Annahmen bestätigen.

An verdünnten polaren Lösungen muß man auf Grund von besonderen Dispersionserscheinungen vermuten, daß für die Herstellung des Ordnungszustandes der Lösung neben gegenseitiger Ausrichtung noch gegenseitige Verschiebungen der Dipole in den inhomogenen molekularen Dipolfeldern eine Rolle spielen. Aus der charakteristischen Frequenz dieser Dispersion, der Konzentration der Dipole und der ungefähren molekularen Feldverhältnisse kann man abschätzen, ob eine ähnliche Wanderungsgeschwindigkeit wie die oben errechnete eine Rolle spielt. Unter plausiblen Annahmen findet man die Größenordnung  $v = 10^{-2} \dots 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ), was bei der Art der Abschätzung als befriedigende Übereinstimmung anzusprechen ist. Das noch nicht untersuchte Konzentrations- und Temperaturverhalten dieser „Struktur-Relaxationseffekte“ wird erst endgültigen Aufschluß bringen<sup>2)</sup> [7].

#### b) Feldstärkewirkungen.

**1. Kerreffekt und dielektrische Sättigung.** Die formelmäßige Darstellung dieser Effekte liegt schon vor [9], so daß wir die Gleichungen nur auf die hier behandelten

<sup>1)</sup> Man muß  $v$  wegen der größeren Inhomogenität molekularer Felder ( $\approx 3 \cdot 10^{11} \text{ V/cm}^2$ ) und der größeren Zähigkeit der Lösungen, an denen diese Relaxation gemessen wird ( $\eta = 1$  Poise) umrechnen.

<sup>2)</sup> Die mittlere Dipolentfernung ist  $10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , das Dipolmoment  $\mu = 3,5 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.}$ ; in obiger Entfernung wird also seine Feldinhomogenität  $\approx \frac{3\mu}{r^3} \approx 10^9 \text{ e. s. E.}$  Die Zähigkeit der Lösungen war etwa  $\eta = 1$  Poise, also wird  $v = 0,01 \text{ cm/s}$ . Die im Mittel notwendige Verschiebung einer Molekel zur Wiederherstellung des Ordnungszustandes der Lösung ist etwa  $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , d. h.: die kritische Frequenz, bei welcher Strukturrelaxationsdispersion eintritt, sollte  $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  sein. Die Versuche [8] ergeben Zahlen, die zwischen 3 und  $1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  liegen.



Kondensatoren anzuwenden haben. Das Zusatzglied zu  $\varepsilon$  lautet

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi}{27}(\varepsilon + 2)^4 \cdot n(Z_1 + Z_2 - Z_3) \mathfrak{E}^2 \cdot 1)$$

Die Änderung ist also quadratisch in  $\mathfrak{E}$ . In der Gleichung bedeutet  $n$  die Zahl der Molekeln im  $\text{cm}^3$ . Der Faktor  $(\varepsilon + 2)^4$  berücksichtigt das innere Feld, und die Größen  $Z_1, Z_2, Z_3$  hängen mit Molekeleigenschaften zusammen.  $Z_1, Z_2$  beschreiben die Kerreffekte für polare und unpolare Teilchen,  $Z_3$  den nur für polare Molekeln vorhandenen Sättigungseffekt.

Die Größen  $Z_1, Z_2, Z_3$  lauten:

$$Z_1 = \frac{1}{45kT} [(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{33} - \alpha_{11})^2],$$

$$Z_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\alpha_{11} - \alpha_{22}) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(\alpha_{22} - \alpha_{33}) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(\alpha_{33} - \alpha_{11})],$$

$$Z_3 = \frac{1}{45} \frac{\mu^4}{k^3T^3}.$$

Die  $\alpha_{ii}$  sind die Polarisierbarkeiten, die  $\mu_i$  die in Richtung der Hauptachsen 1, 2, 3 fallenden Dipolkomponenten.

Aus der Ableitung der Formel folgt, daß  $Z_1$  den Beitrag zur Dielektrizitätskonstantenänderung beschreibt, der dadurch zustande kommt, daß sich eine anisotrope Molekel mit der Richtung größter Polarisierbarkeit parallel zum Feld zu stellen sucht;  $Z_2$  entspricht einem Zusammenwirken zwischen der Einstellung im Feld durch den Dipol und der Anisotropie. Dieses letzte Glied kann bei geeigneter Lage von Dipol- und Anisotropietensor auch negativ werden.  $Z_3$  ist die Folge der Erreichung des Zustandes vollkommener Ausrichtung aller Dipole.

Für Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  z. B. errechnet sich mit den Werten

$$kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erg}, \quad \alpha_{11} = 151 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad \alpha_{22} = \alpha_{33} = 55 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3,$$

$$\mu = 0 \text{ D}; \quad Z_1 = 1,1 \cdot 10^{-34}, \quad Z_2 = Z_3 = 0,$$

für die Änderung von  $\varepsilon$  der Wert:

$$\Delta\varepsilon = 2 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta C}{C} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Für Nitrobenzol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung (Molenbruch  $f_2$  des Gelösten = 0,01) ergibt sich:

$$\mu_1 = \mu_2 = 0 \text{ D}, \quad \mu_3 = 4 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E.} = 4 \text{ D}, \quad \alpha_{11} = 132,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3,$$

$$\alpha_{22} = 77,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad \alpha_{33} = 177,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad \varepsilon = 2,4, \quad n = 6,2 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3:$$

$$Z_1 = 0,8 \cdot 10^{-34}, \quad Z_2 = 3 \cdot 10^{-33}, \quad Z_3 = 0,9 \cdot 10^{-31} \text{ (Nitrobenzol)}$$

$$Z_1 = Z_2 = Z_3 = 0 \text{ (CCl}_4\text{)}$$

und damit:

$$\Delta\varepsilon = -10^{-4}, \quad \frac{\Delta C}{C} = -10^{-5}.$$

**2. Elektrostriktion.** Zu diesen Wirkungen kommt die Elektrostriktion hinzu. Eine Umformung von Gleichung (1) ergibt, da die Molekelkonzentration proportional zum spezifischen Volumen ist, eine relative Zunahme der Molekelzahl im Feldbereiche:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \cdot \frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}.$$

<sup>1)</sup> Da wir die Gleichung nur auf den Fall verdünnter Lösungen anwenden, interessieren die Wirkungen der Debyeschen Rotationskopplungen der Dipole in Flüssigkeiten, die für polare Substanzen unter Umständen eine Verkleinerung der tatsächlich gemessenen Effekte auf  $1/1000$  der theoretischen zur Folge haben können, hier nicht.

Umgewertet auf die Dielektrizitätskonstante ergibt sich nach einer aus

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \alpha n$$

durch Differentiation folgenden Gleichung:

$$\Delta \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{3}{(\epsilon + 2)^2} \Delta \epsilon = \frac{4\pi}{3} \alpha \Delta n$$

der Ausdruck:

$$\Delta \epsilon = \alpha n \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial p} \left( \frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{\rho^2}{2},$$

aus dem für CS<sub>2</sub> durch Einsetzen der Zahlen

$$\alpha = 87 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad n = 10^{22} / \text{cm}^3, \\ \rho = 1,26 \text{ g/cm}^3 \quad \epsilon = 2,64,$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial p} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$$

sich die Werte

$$\Delta \epsilon = 3 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\Delta C}{C} = 3 \cdot 10^{-6}$$

ergeben. Für die CCl<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>-Lösung gelten ähnliche Werte.

Alle diese Einflüsse auf Δε bzw. ΔC/C sind klein. Man darf sie deshalb unabhängig voneinander abschätzen und ihre Werte summieren. Man kennt zwar die Feldstärkeeffekte recht gut aus Experimenten im homogenen Feld. Immerhin wäre es ein etwas unsicheres Gefühl für den Nachweis von Inhomogenitätseffekten, gäbe es nicht noch besondere Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Änderungen von Δε. Zur Übersicht sind deshalb alle vorkommenden Fälle in beistehender Zahlentafel zusammengefaßt. Sie sind geordnet nach ihrer Abhängigkeit von Feldstärke oder Inhomogenität und weiterhin unterschieden durch ihr Auftreten an polaren und unpolaren Molekeln. Spalte 3 gibt die Feldabhängigkeit, Spalte 4 diejenige von der Feldrichtung, Spalte 5 die Größenordnung, Spalte 6 die Ausbildungszeit und Spalte 7 die Temperaturabhängigkeit. In der letzten Zeile

Zahlentafel.

1	2	3	4	5	6	7
Molekelart	Wirkungen <sup>1)</sup>	Feldabhängigkeit	Feldrichtungsabhängigkeit	Δε <sub>max</sub> <sup>2)</sup>	Ausbildungszeit	Temperaturabhängigkeit
Unpolar ohne Quadrupol	Elektrostriktion Kerreffekt (unpolar) Quadrupolorientierung	~ U <sup>2</sup>	keine	3 · 10 <sup>-5</sup>	Schallgeschwindigkeit! (10 <sup>-5</sup> s) 10 <sup>-9</sup> s 10 <sup>-9</sup> s	~ T <sup>0</sup>
Unpolar mit Quadrupol		~ U <sup>2</sup> ~ U <sup>2</sup> ~ U <sup>2</sup> / ∂r	keine keine Vorzeichenumkehr	2 · 10 <sup>-4</sup> ± 0,4 · 10 <sup>-6</sup>		~ T <sup>-1</sup> ~ T <sup>-1</sup>
Polare Lösungen	Kerreffekt (polare Lösung) Sättigung Dipolwanderung / Gleichgewicht Wanderung	~ U <sup>2</sup>	keine	3 · 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-9</sup> s	~ T <sup>-3</sup>
		~ U <sup>2</sup> ~ U <sup>3</sup> ~ U <sup>2</sup> / ∂r	keine keine keine	-10 <sup>-4</sup> 0,4 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-9</sup> s Minuten	~ T <sup>-3</sup> ~ T <sup>-6</sup>
Leitfähige Flüssigkeiten	Raumladungen	—	—	< 10 <sup>-2</sup> je s <sup>3)</sup>	s	mit T steigend

<sup>1)</sup> Die Wirkungen können sich summieren, so daß zum nächstfolgenden jeweils die vorgenannten Effekte hinzutreten können. Die Angaben in den folgenden Spalten beziehen sich jedoch jeweils nur auf den in Spalte 2 genannten Effekt.  
<sup>2)</sup> Zahlen für CS<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub>-Lösung als Beispiel gerechnet.  
<sup>3)</sup> Äußerste Schätzung.

ist eine bisher noch unerwähnte Erscheinung eingetragen, die Abschätzung der Wirkung, die eine gewisse Anzahl von Elektrizitätsträgern in der Flüssigkeit haben könnte. Darüber müssen noch ein paar Worte gesagt werden.

Es läßt sich die Leitfähigkeit dielektrischer Flüssigkeiten auch durch sorgfältigste Reinigung nicht unter eine gewisse Grenze treiben. Diese Leitfähigkeit kann bei der Messung dielektrischer Eigenschaften stören, besonders dann, wenn hohe Felder Verwendung finden. Ein überlagerter Ionenstrom würde die hier besprochenen Effekte nicht beeinflussen, wohl aber die Bildung einer Raumladung. Zur Abschätzung nehmen wir einmal den extremsten Fall an, nämlich daß die gesamte durch das Feld transportierte Elektrizitätsmenge zur Raumladung wird. Wir wollen unter dieser Bedingung berechnen, welche Kapazitätsänderungen vorgetäuscht werden könnten. Ist  $\Lambda$  die Leitfähigkeit, so wird durch die Spannung  $U$  der Strom  $i = 4\pi \frac{\Lambda}{\text{S/cm}} \cdot \frac{U}{V} \frac{C_0}{F}$  C/s transportiert. Würde sich diese gesamte Elektrizitätsmenge an den Elektroden nicht entladen, sondern als Doppelschicht niederschlagen, so verhielte sich ein solcher Kondensator, als ob er eine geringere Kapazität besäße: Er kommt nämlich mit einer zugeführten Elektrizitätsmenge  $Q$  nur auf die Spannung

$$U' = U - \Delta U = \frac{Q}{C} - \frac{\Delta Q}{C} = \frac{Q}{C} \left(1 - \frac{\Delta Q}{Q}\right),$$

seine Kapazität erscheint also im Verhältnis  $\Delta Q/Q$  zu klein. Mit  $\Lambda = 10^{-15}$  S/cm,  $U = 10^3$  V und  $C = 0,1$  pF wird  $\Delta Q/s = 10^{-12}$  C/s, während sich  $Q$  als  $10^{-10}$  C errechnet. Es kann also in 1 s eine so große Raumladung erzeugt werden, daß die Kapazitätsänderung von 1% vorgetäuscht würde.

Allerdings sind die tatsächlichen Erfahrungen, die man z. B. aus Experimenten an Kondensatoren bei homogenem Feld und hohen Spannungen gemacht hat, wesentlich günstiger. Die auftretenden Feldverzerrungen sind viel geringer als diesem extremen Fall entspricht, so daß man trotz dieser Abschätzung damit rechnen kann,  $\Delta\varepsilon$ -Effekte zu finden [2, 10].

### Folgerungen.

Die vorstehenden Betrachtungen und die Zahlentafel zeigen also, daß die auf Grund von Feldinhomogenitäten zu erwartenden Effekte sehr klein sind. Sie sind für absolute Bestimmungen von  $\varepsilon$  vollkommen zu vernachlässigen, da man bei diesen wegen anderer Schwierigkeiten keine höheren Genauigkeiten als  $1/2\%$  erreicht. Doch selbst für die viel genaueren Vergleichsmessungen (Genauigkeit bis zu  $10^{-5}$ ) sind Inhomogenitätseffekte nur mit besonderen Kondensatorformen zu erwarten. Den Ergebnissen von O. Fuchs [1], der bei Quadrupolflüssigkeiten eine Änderung von  $\varepsilon$  um  $1/2\%$  gefunden haben will, falls er mit gerillten Kondensatorelektroden arbeitet, müssen demnach andere Ursachen zugrunde liegen.

Sind die Effekte für die Meßtechnik ohne Bedeutung, so können sie jedoch für die physikalische Feinbauforschung Wert gewinnen. Da der Quadrupolorientierungseffekt als einziger mit der Feldrichtung sein Vorzeichen wechselt, kann man — trotz der Kleinheit dieser Erscheinung — hoffen, ihn von den übrigen Wirkungen zu trennen. Man bekäme damit eine unabhängige Aussage über die molekularen Quadrupole, deren Größe bisher nur aus modernen Anschauungen über den Feinbau der Materie oder aus ihrem Beitrag zu den van der Waalsschen Kräften erschlossen werden konnte.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Messung von Kapazitätsänderungen im inhomogenen Kondensator ist nicht die einzige mögliche Meßmethode. Einen optischen Nachweis der Quadrupolorientierung hat schon seit langem Debye [11] vorgeschlagen. Doch sind die in Zürich und Leipzig ausgeführten Versuche an der Schwierigkeit der Justierung und an den geringen Lichtintensitäten<sup>1)</sup> zunächst gescheitert. Die Kompensatorempfindlichkeit zur Messung der auftretenden Doppelbrechung hätte ausgereicht.

Die Ermittlung einer Einstellzeit für das Gleichgewicht bei der Dipolwanderung ist der Größe des Effektes nach möglich, wenn es gelingt, die Leitfähigkeitseinflüsse genügend herabzusetzen. Auch in diesem Falle könnte man an einen optischen Nachweis der Konzentrationserhöhung in der Nähe der Drahtelektrode beim Zylinderkondensator denken.

Eine technische Auswertung der Inhomogenitätswirkungen kommt bei ihrer Kleinheit natürlich nicht in Frage.

### Zusammenfassung.

Die in der Maxwell'schen Theorie enthaltene Annahme von der Konstanz der Dielektrizitätskonstante hat sich als nicht streng gültig erwiesen. Man kennt Abweichungen, die durch die Feldstärke verursacht sind. Die vorliegende Arbeit untersucht, inwieweit außerdem eine Abhängigkeit von Feldinhomogenitäten vorhanden sein kann. Zusätzlich zu den bisher bekannten Feldeffekten ist zu erwarten, daß es für gewisse unpolare Stoffe eine Ausrichtung molekularer Quadrupole, für polare Lösungen eine Wanderung der Dipole im Feld gibt, die zur Bildung eines Konzentrationsgefälles bis zum Gleichgewicht mit dem osmotischen Gegendruck führt.

Von den Möglichkeiten, solche Fälle experimentell zu erfassen, wird die Kapazitätsmessung am Zylinderkondensator mit einem sehr dünnen Draht als Innenelektrode näher besprochen. Die zu erwartenden Änderungen der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Kapazität werden auf Grund molekulartheoretischer Betrachtungen abgeschätzt unter Berücksichtigung der besonderen Feldwirkungen.

Es folgt, daß Inhomogenitätswirkungen für gewöhnliche Messungen keine Rolle spielen. Durch besondere Kondensatorformen kann man jedoch erreichen, daß diese Wirkungen in den Bereich des meßtechnisch Faßbaren gerückt werden und dadurch Methoden z. B. zur Messung molekularer Quadrupolmomente liefern.

### Schrifttum.

1. O. Fuchs: Z. d. ges. Naturwiss. **1** (1935) S. 69.
2. Zum Beispiel F. Kautsch: Phys. Z. **29** (1928) S. 105 und andere.
3. P. Debye und H. Sack: Handbuch der Radiologie **VI/2**, 2. Aufl., Leipzig (1934) S. 178.
4. P. Debye und H. Sack: a. a. O. S. 148.
5. P. Debye: Polare Molekeln, Leipzig (1929), S. 19.
6. F. H. Müller: Phys. Z. **34** (1933) S. 689.
7. F. H. Müller: Z. Elektrochem. **43** (1937) S. 863.
8. R. Luthi: Helv. Phys. Acta **6** (1933) S. 139.
9. P. Debye und H. Sack: a. a. O. S. 204.
10. A. Nikuradse: Das flüssige Dielektrikum, Berlin (1934).
11. P. Debye: Phys. Z. **22** (1921) S. 302.

<sup>1)</sup> Man müßte Messungen der Doppelbrechung an einem Strahl von nur 0,01 mm<sup>2</sup> Querschnitt vornehmen.

# Über die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs in Öl in ungleichförmigem Felde.

Von Robert Strigel.

Mit 14 Bildern.

Mitteilung aus dem Laboratorium des Dynamowerkes der Siemens-Schuckertwerke AG zu Siemensstadt.

Eingegangen am 10. November 1937.

## Inhaltsübersicht.

I. Versuchsanordnung.	statistischen Streuzeit des Entladeverzugs von der Schlagweite.
II. Die Bestimmung der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld und der statischen Durchbruchsspannung im Spitzenfeld.	V. Bemerkungen zum Mechanismus des Stoßdurchschlages.
III. Die Verteilungskurve des Entladeverzugs.	VI. Die Abhängigkeit der elektrischen Stoßfestigkeit von der Schlagweite.
IV. Die Abhängigkeit der Aufbauzeit und der	Zusammenfassung.

In einer ersten Arbeit<sup>1)</sup> wurde der Entladeverzug in Öl bei der sehr kleinen Schlagweite von nur 0,3 mm im gleich- und im ungleichförmigen Felde untersucht, in einer weiteren<sup>2)</sup> seine Schlagweitenabhängigkeit lediglich im gleichförmigen Feld. In der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchung auf die Schlagweitenabhängigkeit im ungleichförmigen Feld ausgedehnt werden.

## I. Versuchsanordnung.

Als Stoßspannungsquelle diente ein 2stufiger Stoßspannungsgenerator mit einer wirksamen Kapazität von 0,071  $\mu$ F. Die Messung der Entladeverzugszeiten wurde mit dem Zeittransformator ausgeführt<sup>3)</sup>. Einzelheiten über die getroffene Schaltung und über das verwendete Meßgefäß sind aus früheren Arbeiten zu ersehen<sup>4)</sup>. Die Untersuchung beschränkt sich auf die Elektrodenanordnung Spitze-Spitze. Als Spitzenelektroden wurden solche mit einem Spitzenwinkel von 15° verwendet.

## II. Die Bestimmung der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld und der statischen Durchbruchsspannung im Spitzenfeld.

Um einwandfreie, zusammengehörige Werte der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde und der statischen Durchbruchsspannung im Spitzenfelde zu erhalten,

<sup>1)</sup> R. Strigel: Arch. Elektrotechn. **28** (1934) S. 671.

<sup>2)</sup> R. Strigel: Wiss. Veröff. Siemens **XVI**, 1 (1937) S. 38.

<sup>3)</sup> M. Steenbeck u. R. Strigel: Arch. Elektrotechn. **26** (1932) S. 871 — Arch. techn. Messen V 142-2 Okt. 1933. — R. Strigel: Z. Instrumentenkd. **57** (1937) S. 65.

<sup>4)</sup> R. Strigel: Anm. 2 u. Wiss. Veröff. Siemens **XV**, 3 (1936) S. 1.

wurden in das Versuchsgefäß die oben angegebenen Spitzenelektroden und Kugelelektroden von 5 cm Durchmesser in einem Abstand von 12 cm nebeneinander angeordnet. Durch diese zweifache Elektrodenanordnung war es möglich, alle Elektroden während der Ölaufbereitung im Versuchskessel mitzukochen; somit war anzunehmen, daß auch ihr Oberflächenzustand derselbe gewesen ist. Zur Bestimmung sowohl der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld als auch der statischen Durchbruchsspannung im Spitzenfelde wurden für jeden Ölzustand — wie ja auch schon bei den Versuchen der früheren Arbeiten über den Entladeverzug in Öl — je 50 aufeinanderfolgende Einzeldurchschläge vorgenommen bei einer Spannungssteigerung von etwa 100 V/s in der Nähe des Durchschlagpunktes. Die Einzelwerte wurden gemittelt und der Mittelwert als Durchbruchfeldstärke bzw. Durchbruchsspannung eingesetzt. Es wurde auch bei den Versuchen dieser Arbeit wieder streng darauf gesehen, daß nur solche Ölproben zur Messung verwendet wurden, bei der sich die Einzelwerte einigermaßen nach einer Gaußschen Verteilung<sup>1)</sup> um den Mittelpunkt verteilten, wie dies z. B. die in Bild 1 wiedergegebenen Meßreihen zeigen. Sie sind aufgenommen bei 3 mm Schlagweite; die untere Meßreihe zeigt die Werte im Spitzenfelde, die obere diejenigen im Kugelfelde. Aus dem Mittelwert der Durchschlagsspannung im Kugelfeld ist sofort die dazugehörige mittlere Durchschlagfeldstärke zu berechnen.

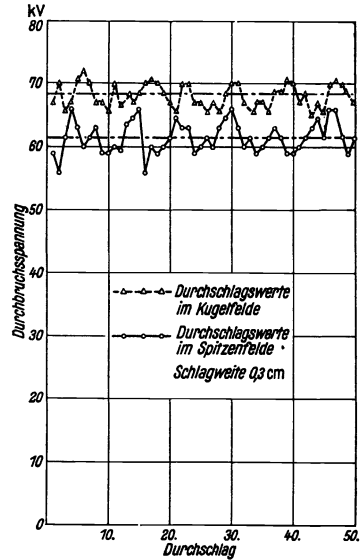


Bild 1. Bestimmung der statischen Durchbruchsspannung.

Bild 2 gibt die gefundene Abhängigkeit der Durchbruchsspannung im Spitzenfelde für verschiedene Elektrodenentfernungen von der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld wieder. Bei höheren Werten der statischen Durchbruchfeldstärke tritt eine Art von Sättigungszustand ein; eine weitere Erhöhung der Durchbruchfeldstärke läßt die Durchbruchsspannung im Spitzenfelde nur noch unwesentlich ansteigen. Es sei noch erwähnt, daß eine Gegenüberstellung der Durchschlags-

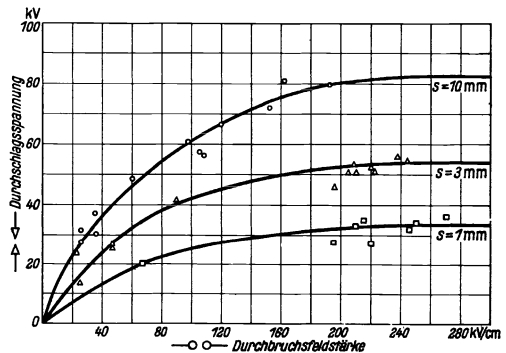


Bild 2. Abhängigkeit der Durchbruchsspannung des Öles im Spitzenfelde von Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld für verschiedene Elektrodenentfernungen  $s$ .

<sup>1)</sup> J. L. R. Hayden u. W. N. Eddy: J. Amer. Inst. electr. Engr. **41** (1921) S. 747. — E. Dräger: Arch. Elektrotechn. **13** (1924) S. 366 — H. Edler u. C. A. Knorr: Forsch.-Heft Studienges. Höchstspannungsanl. **2** (1930) S. 12. — J. Rebhan: Elektrotechn. Z. **53** (1932) S. 556.

spannungen im Spitzenfeld mit denen im Kugelfelde zeigt, daß bei niederen Ölfestigkeiten die Durchschlagsspannungen im Spitzenfelde höher liegen als im Kugelfelde. Diese Beobachtungen stimmen überein mit solchen von J. L. R. Hayden und C. Steinmetz<sup>1)</sup>, von E. Wedmore<sup>2)</sup> und F. Wöhr<sup>3)</sup> und zeigen, daß Verunreinigungen des Öles durch Wasser und Luft im ungleichförmigen Feld eine geringere

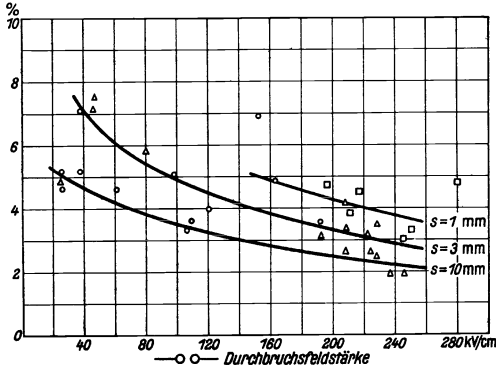


Bild 3. Mittlere Abweichung vom Mittelwert der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld für verschiedene Elektrodenentfernungen  $s$ .

In Bild 3 ist diese mittlere Abweichung  $\Delta$  für jeden einzelnen Versuchspunkt abhängig von der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfeld für die drei untersuchten Elektrodenabstände von 1, 3 und 10 mm im Spitzenfeld aufgetragen. Sie nimmt mit abnehmender Ölfestigkeit und mit abnehmendem Elektrodenabstand zu.

### III. Die Verteilungskurve des Entladeverzugs.

Wie die bisherigen Messungen im gleichförmigen Feld erwiesen haben, läßt sich der Entladeverzug in Öl, ebenso wie der Entladeverzug in Luft von Atmosphärendruck, bei rechteckigem Spannungsanstieg an den Elektroden in zwei seitlich aufeinanderfolgende Zeitabschnitte einteilen: zunächst in den Zeitabschnitt, während welchem bei gegebener Höhe der Stoßspannung und Ölfestigkeit Überschläge noch nicht möglich sind; er stellt also die kürzest mögliche Aufbauzeit der Entladung dar. Der andere Zeitabschnitt dagegen ist statistisch bedingt: er gibt die mittlere Streuzeit des Entladeverzuges an. Die zeitliche Verteilungskurve des Entladeverzuges bei einer großen Anzahl von Einzelversuchen läßt sich dann darstellen durch die zuerst von M. v. Laue angegebene Beziehung<sup>4)</sup>

$$n_t = n_0 e^{-\frac{1}{\sigma}(t-\tau)}, \quad \text{wobei } t \geq \tau. \quad (2)$$

Es bedeuten  $n_0$  die Gesamtzahl aller Versuche einer Versuchsreihe,  $n_t$  die Anzahl derjenigen Versuche, die einen längeren Entladeverzug haben als der dazugehörigen Zeit  $t$  entspricht und  $\tau$  die kürzest mögliche Aufbauzeit.  $\sigma$  ist eine Wahrscheinlich-

<sup>1)</sup> J. L. R. Hayden u. C. Steinmetz: Proc. Amer. Inst. electr. Engr. (1910) S. 847.

<sup>2)</sup> E. Wedmore: Electrician **87** (1921) S. 702.

<sup>3)</sup> F. Wöhr: Arch. Elektrotechn. **20** (1928) S. 445.

<sup>4)</sup> M. v. Laue: Ann. Physik **76** (1925) S. 261.

keitsgröße von der Dimension einer Zeit, die die Zufälligkeiten und die damit verbundenen Verzögerungen im Entladungsaufbau mitefaßt und daher zweckmäßig als mittlere statistische Streuzeit bezeichnet wird. Der mittlere Entladeverzug  $\tau_m$  läßt sich daher unterteilen in

$$\tau_m = \tau + \sigma. \quad (3)$$

Diese Gesetzmäßigkeit wurde schon im ungleichförmigen Feld für eine Schlagweite von 0,3 mm bestätigt gefunden und bleibt auch erhalten für die in dieser Arbeit untersuchten Schlagweiten von 1, 3 und 10 mm. Bild 4 zeigt eine solche Verteilungskurve, zu deren Bestimmung 50 Einzelversuche vorgenommen wurden. Die Stoßspannung betrug 70 kV, die statische Durchschlagsspannung 35 kV. Als Ordinatenwert ist das Verhältnis  $n_t/n_0$  in % in logarithmischem Maßstab aufgetragen, also das Verhältnis derjenigen Versuche ( $n_t$ ), deren Entladeverzug länger als  $t$  ist, zur Gesamtzahl der Versuche ( $n_0$ ); die gemessenen Entladeverzugszeiten sind in diesem Bild der einfacheren Darstellung wegen auf volle  $\mu\text{s}$  auf- bzw. abgerundet. Man erhält für die Entladeverzugsverteilung eine Treppenkurve, die man durch eine Gerade mitteln kann, wenn die statistische Verteilung von Gl. (2) erfüllt ist. Diese Mittelung ist im Falle der Bild 4 zugrunde liegenden Verteilung sehr gut ausführbar. Bei kleineren Aufbauzeiten treten jedoch innerhalb mancher Meßreihen gewisse Abweichungen von der statistischen Verteilung auf. In Bild 5 sind zwei Verteilungskurven wiedergegeben, bei denen die Aufbauzeit nur etwa  $1,5 \mu\text{s}$  beträgt, und die bei einer Schlagweite von 10 mm zwischen den

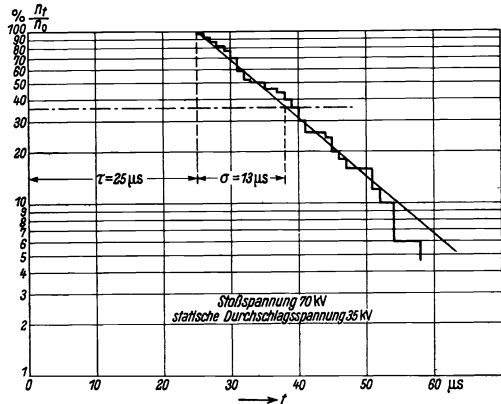


Bild 4. Die Verteilungskurve des Entladeverzugs bei einer Schlagweite von 1 mm.

beiden Spitzenelektroden aufgenommen sind. Im Falle der Verteilung b) ist der Einsatz der Verteilungsgeraden nicht mehr scharf, sondern etwas verschliffen, d. h. im ersten Teil der Verteilungskurve finden weniger Überschläge statt, als nach der statischen Verteilung erwartet werden sollte: vom Werte  $n_t/n_0 = 0,9$  ab jedoch verläuft die Verteilung so, daß sie unbedenklich durch eine Gerade gemittelt werden kann, also Gl. (2) entspricht. Dieser verschliffene Einsatz läßt auf eine Streuung der Aufbauzeit selbst schließen, die sich der eigentlichen Statistik des Entladeverzugs

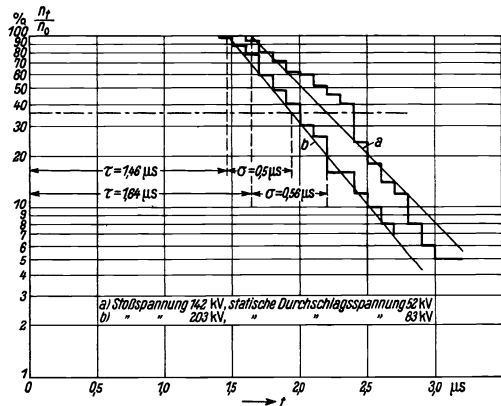


Bild 5. Die Verteilungskurve des Entladeverzugs bei einer Schlagweite von 10 mm.



überlagert. Dann aber treten in einzelnen Fällen auch Verteilungskurven auf, wie in Kurve b), bei denen die Statistik gemäß Gl. (2) erheblich mehr gestört ist. Es sei noch bemerkt, daß derartige Abweichungen in den Verteilungskurven in erster Linie bei Versuchsreihen mit einem Öl niederer statischer Durchschlagsfestigkeit vorkommen. Man ist daher geneigt, solche Abweichungen auf Veränderungen an der Elektrodenoberfläche, wie zu starker Abbrand an den Spitzen, oder Ansetzen von verbrannten Ölresten zurückzuführen, da in der Mehrzahl aller durchgeführten Versuchsreihen auch bei niedriger statischer Ölfestigkeit die erhaltene Treppenkurve ohne weiteres durch eine Gerade gemittelt werden kann.

#### IV. Die Abhängigkeit der Aufbauzeit und der statistischen Streuzeit des Entladeverzugs von der Schlagweite.

Die erhaltenen Meßwerte für die Abhängigkeit der Aufbauzeit  $\tau$  und für die mittlere statistische Streuzeit  $\sigma$  des Entladeverzugs im Spitzenfelde sind abhängig

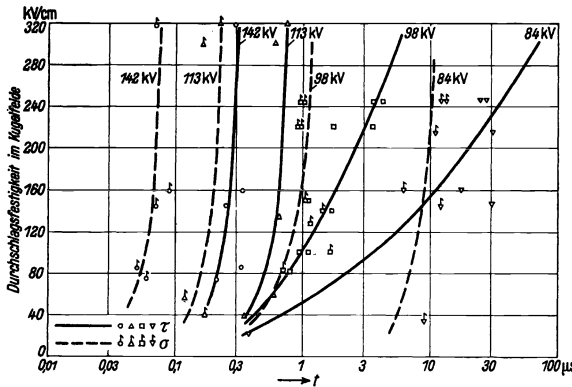


Bild 6. Abhängigkeit von Aufbauzeit  $\tau$  und statistischer Streuzeit  $\sigma$  im Spitzenfelde bei 1 mm Schlagweite von der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde für verschiedene Stoßspannungen.

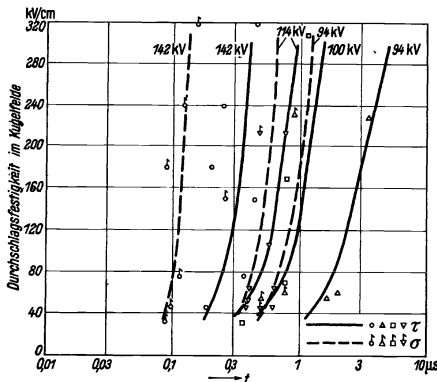


Bild 7. Abhängigkeit von Aufbauzeit  $\tau$  und statistischer Streuzeit  $\sigma$  im Spitzenfelde bei 3 mm Schlagweite von der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde für verschiedene Stoßspannungen.

von der statischen Durchbruchfeldstärke des Kugelfeldes für verschiedene Werte der Stoßspannung in den drei Bildern 6, 7 u. 8 wiedergegeben, und zwar in Bild 6 für eine Schlagweite der Spitzenelektroden von 1 mm, in Bild 7 für eine solche von 3 mm und in Bild 8 für eine solche von 10 mm. Die Streuung der einzelnen Meßpunkte ist — ebenso wie bei den früheren

Untersuchungen über den Entladeverzug in Öl — recht beträchtlich; sie dürfte wohl hauptsächlich von den unvermeidlichen Unregelmäßigkeiten der Ölaufbereitung herrühren.

In Bild 9 und 10 sind diese Meßergebnisse umgezeichnet. Bild 9 gibt die Abhängigkeit der Aufbauzeit  $\tau$  im Spitzenfelde von der Höhe der Stoßspannung für die gemessenen Schlagweiten wieder bei den statischen Durchbruchfeldstärken im Kugelfelde von 100, 200 und 300 kV/cm; Bild 10 enthält dieselbe Abhängigkeit für die statistische Streuzeit  $\sigma$ . In dieser neuen Darstellung ist es möglich, die Kennlinienscharen der verschiedenen Schlagweiten unmittelbar miteinander zu ver-

gleichen. In Bild 9 sind außerdem noch die Kennlinien der Aufbauzeit im Spitzenfelde bei einer Schlagweite von 0,3 mm Arbeit entnommen sind<sup>1)</sup>. Die Kennlinienscharen dieses Bildes lassen erkennen, daß die Aufbauzeit bei einer Vergrößerung der Schlagweite von 0,3 mm auf 1 mm zunächst zunimmt, daß zwischen 1 und 3 mm die Aufbauzeit etwa dieselbe bleibt und daß bei Schlagweiten über 3 mm die Aufbauzeit wieder ansteigt, jedoch erfolgt dabei die Zunahme langsamer, als der entsprechenden Schlagweitenvergrößerung entsprechen würde. Zu bemerken wäre noch, daß der Einfluß der Ölfestigkeit auf die Aufbauzeit im Spitzenfeld mit zunehmender Schlagweite zurückgeht. Man kann auch aus dieser Tatsache — wie schon aus den Meßergebnissen im gleichförmigen Feld — folgern, daß bei größeren Schlagweiten schon so viel Unregelmäßigkeiten in der Ölentladungsstrecke vorhanden sind, daß die von der Feuchtigkeit herrührenden Störungen beim Stoßdurchschlag nur noch wenig ins Gewicht fallen.

Betrachtet man die Kennlinienscharen für die statistische Streuzzeit  $\sigma$  des Bildes 10, so fällt auf, wie geringen Einfluß die statische Ölfestigkeit auf die statistische Streuzzeit hat: eine Vergrößerung der Ölfestigkeit von 100 auf 300 kV/cm vergrößert die statistische Streuzzeit lediglich um etwa das 1,2- bis 1,5fache. Außerdem beträgt die — im Gegensatz zu Meßergebnissen im gleichförmigen Feld — nur einen Bruchteil der Aufbauzeit: so ergibt sich z. B. bei einer Stoßspannung von 100 kV eine Schlagweite von 1 mm und bei einer Ölfestigkeit von 300 kV/cm eine Aufbauzeit von 1,6  $\mu$ s, während die

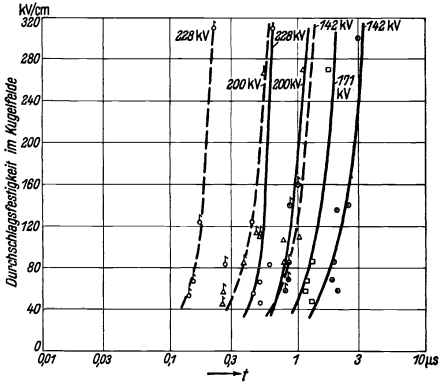


Bild 8. Abhängigkeit von Aufbauzeit  $\tau$  und statistischer Streuzzeit  $\sigma$  im Spitzenfelde bei 10 mm Schlagweite von der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde für verschiedene Stoßspannungen.

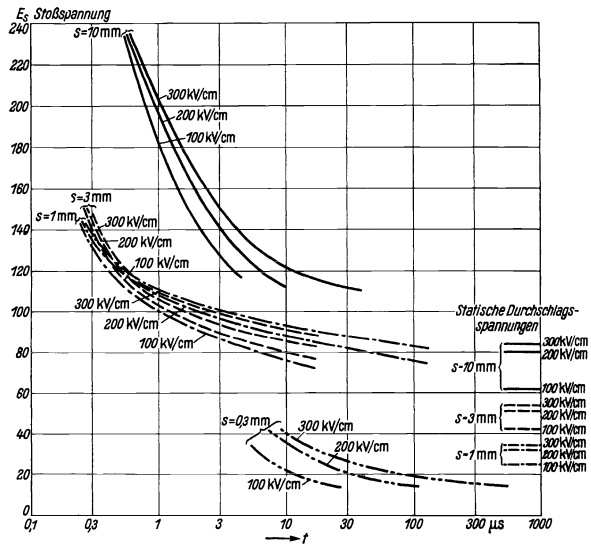


Bild 9. Die Abhängigkeit der Aufbauzeit  $\tau$  von der Höhe der Stoßspannung  $E_s$  im Spitzenfelde bei verschiedenen Schlagweiten  $s$  für verschiedene statische Durchbruchfeldstärken im Kugelfelde.

<sup>1)</sup> Siehe R. Strigel: Anm. 1 auf S. 38.

Streuzeit unter denselben Bedingungen nur  $0,9 \mu\text{s}$  ausmacht. Dieses Ergebnis entspricht auch den in atmosphärischer Luft gemachten Erfahrungen: auch dort

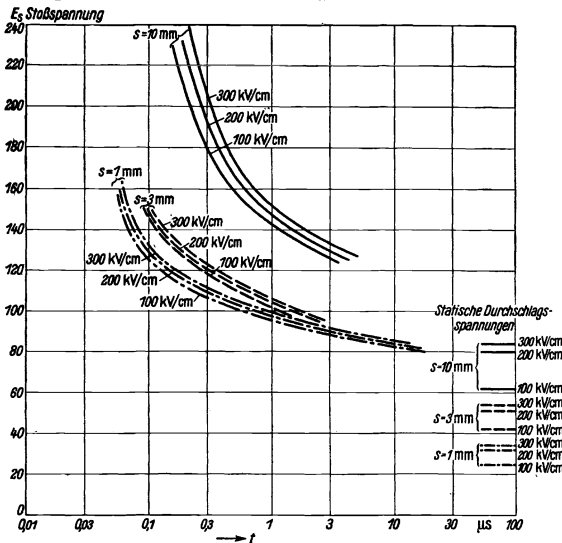


Bild 10. Die Abhängigkeit der statistischen Streuzeit  $\sigma$  von der Höhe der Stoßspannung  $E_s$  im Spitzenfelde bei verschiedenen Schlagweiten für verschiedene statische Durchbruchfeldstärken im Kugelfelde.

tritt im Spitzenfelde die Streuzeit nicht so ausgeprägt wie im gleichförmigen Felde in Erscheinung<sup>1)</sup>. Mit zunehmender Schlagweite nimmt die statistische Streuzeit zu, selbst im Schlagweitenbereich zwischen  $1 \dots 3 \text{ mm}$ , jedoch nicht so ausgeprägt, als der Schlagweitenzunahme entsprechen würde.

## V. Bemerkungen zum Mechanismus des Stoßdurchschlages.

Schon in den beiden früheren Veröffentlichungen wurde ausgeführt, daß es sich beim Stoßdurchschlag in Öl um einen elek-

trischen Durchschlag handeln müsse, und daß sich bei sehr kleinen Schlagweiten die Statistik des Entladeverzugs in gleicher Weise wie beim Luftdurchschlag erklären läßt: so wurde eine Abhängigkeit des Entladeverzugs vom Elektrodenmaterial festgestellt; daraus konnte dann gefolgert werden, daß bei diesen sehr kleinen Schlagweiten die für den Stoßdurchschlag benötigten Anfangselektronen auf der Oberfläche der kathodischen Elektrode entstehen.

Mit zunehmender Schlagweite jedoch spielen die in Öl befindlichen Faserteilchen eine wesentliche Rolle. Nach einer von W. Kraefft<sup>2)</sup> zuerst gemachten Beobachtung wird die in Öl enthaltene Feuchtigkeit von den darin schwebenden Faserteilchen aufgesogen; diese erhalten dadurch eine mehr oder minder große Leitfähigkeit, so daß sie beim Anlegen von Stoßspannung an die Elektroden mehr oder minder stark ausgebildete Kurzschlußbrücken in Öl bilden, die zu erheblichen örtlichen Feldverzerrungen führen können. Diese Feldverzerrungen wurden nun als Grund dafür angesehen, daß im gleichförmigen Feld mit zunehmender Schlagweite der Einfluß der Verunreinigungen der Ölprobe auf die Aufbauzeit  $\tau$  zurückgeht und daß sich die Aufbauzeit  $\tau$  des gut gereinigten Öles derjenigen des wasserhaltigen Öles annähert.

Außerdem aber gibt das Auftreten solcher Feldverzerrungen auch eine Erklärung für die im Spitzenfeld gefundene Abhängigkeit der Aufbauzeit von der Schlagweite.

<sup>1)</sup> Siehe R. Strigel: Wiss. Veröff. Siemens **XV**, 3 (1936) S. 1 u. 13 und Elektrotechn. Z. **59** (1938) S. 1 u. 37.

<sup>2)</sup> W. Kraefft: Diss. T. H. Braunschweig (1931). — Siehe auch F. Koppelman: Z. techn. Physik **16** (1935) S. 125. — A. Matthias: Elektr.-Wirtsch. **36** (1937) S. 95. — J. Rebhan: Elektrotechn. Z. **54** (1933) S. 4.

Im Schlagweitenbereich  $0,3 \dots 1$  mm nimmt die Aufbauzeit mit zunehmender Schlagweite ebenfalls zu. Bei der Schlagweite von 0,3 mm liegt die Aufbauzeit im Spitzenfelde noch um Größenordnungen höher als im Kugelfeld<sup>1)</sup>: es entsprechen die Gesetzmäßigkeiten noch in großen Zügen denen in atmosphärischer Luft. Diese Unterschiede sind jedoch schon bei der Schlagweite von 1 mm nicht mehr so ausgeprägt; im Schlagweitenbereich zwischen 1 und 3 mm bleiben die Kennlinien für die Aufbauzeit sogar im wesentlichen dieselben. In diesem Schlagweitenbereich macht sich der feldverzerrende Einfluß der Faserteilchen bemerkbar: er unterteilt, wie Bild 11 schematisch zeigt, den Elektrodenzwischenraum in eine ganze Reihe hintereinander geschalteter Spitzenfelder, so daß das ursprüngliche Feld weitgehend verwischt erscheint; die Anfangselektronen der Lawinen werden nicht mehr wie bei den ganz kleinen Schlagweiten, bei denen nur sehr wenige Faserteilchen sich zwischen den Elektroden befinden — in der überwiegenden Mehrzahl an den Elektrodenflächen ausgelöst —, sondern hauptsächlich an den Spitzen der leitenden Faserteilchen. Dadurch werden an vielen Stellen zugleich im Elektrodenzwischenraum Lawinenkanäle gegen die anodische Elektrode vorgetrieben und nicht mehr allein von der kathodischen Spitze aus; diese Hintereinanderschaltung einer Vielzahl von Entladungsstrecken bedingt einen rascheren Raumladaufbau und damit ein nur langsames Ansteigen der Aufbauzeit mit zunehmender Schlagweite.

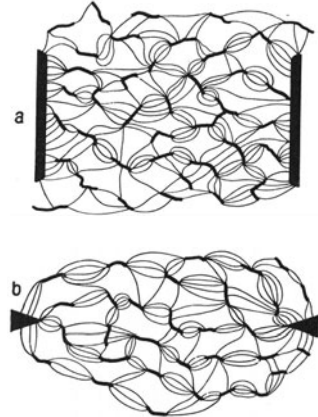


Bild 11. Schematische Darstellung der Feldverzerrung, hervorgerufen durch wasserhaltige Faserteilchen der Ölprobe. a) im gleichförmigen Feld, b) im Spitzenfelde.

## VI. Die Abhängigkeit der elektrischen Stoßfestigkeit von der Schlagweite.

Ein Maß für die elektrische Stoßfestigkeit gibt bekanntlich die Abhängigkeit der Aufbauzeit  $\tau$  vom Stoßverhältnis, d. h. vom Verhältnis der angelegten Stoßspannung zur statischen Durchbruchsspannung. In Bild 12 ist diese Abhängigkeit der Aufbauzeit im Spitzenfeld für verschiedene Werte der statischen Durchbruchsfeldstärke des Kugelfeldes aufgetragen. Während sich in der früheren Untersuchung über die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs im gleichförmigen Feld<sup>2)</sup> ergab, daß Öl niederer Durchschlagsfestigkeit wesentlich stoßfester ist als gut gereinigtes und gut entgastes, findet man im Spitzenfeld, daß diese Abhängigkeit der Stoßfestigkeit vom jeweiligen Reinigungszustand des

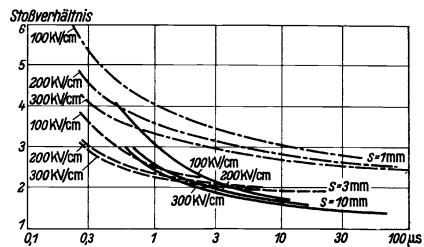


Bild 12. Die Abhängigkeit der Aufbauzeit  $\tau$  im Spitzenfelde vom Stoßverhältnis für verschiedene Werte der statischen Durchbruchsfeldstärke im Kugelfelde.

Öles erheblich weniger ausgeprägt ist, ja bei Ölfestigkeiten über 200 kV/cm und Schlagweiten über 3 mm fast völlig verschwindet. Dies hat seinen Grund in der in

<sup>1)</sup> Siehe R. Strigel: Anm. 1 auf S. 38, Bild 17a.

<sup>2)</sup> R. Strigel: Anm. 2 auf S. 38.

Bild 2 wiedergegebenen Abhängigkeit der Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde von der Durchbruchspannung im Spitzenfelde: ist einmal eine Durchschlagsfestigkeit im Kugelfelde von etwa  $150 \cdot \cdot \cdot 200 \text{ kV/cm}$  erreicht, so kann ihre weitere Steigerung nur noch wenig die Durchschlagsspannung im Spitzenfelde erhöhen. So beträgt z. B., wenn eine Überspannung von  $6 \mu\text{s}$  Dauer angenommen wird — ein Wert, der etwa der Dauer einer mittleren Blitzüberspannung bei unmittelbarem Leitungseinschlag entspricht<sup>1)</sup> —, bei einer statischen Ölfestigkeit im Kugelfeld von  $100 \text{ kV/cm}$  bei einer Schlagweite von  $1 \text{ mm}$  das Stoßverhältnis  $3,4$ , bei einer solchen von  $10 \text{ mm}$   $1,8$ ; bei einer Erhöhung der Ölfestigkeit auf  $200 \text{ kV/cm}$  fallen die Werte der Stoßfestigkeit für dieselben Schlagweiten auf  $2,9$  bzw.  $1,5$  und bei einer weiteren Erhöhung auf  $300 \text{ kV/cm}$  schließlich auf  $2,6$  bzw.  $1,4$ . Die Stoßfestigkeit fällt also bei den beiden Elektrodenentfernungen durch die Erhöhung der Ölfestigkeit von  $100 \text{ kV/cm}$  auf  $300 \text{ kV/cm}$ , also auf das Dreifache, nur um etwa  $24\%$ , während z. B. im gleichförmigen Feld unter den gleichen Bedingungen eine Abnahme der Stoßfestigkeit um etwa  $63\%$  eintreten würde.

Außerdem ist augenfällig, daß die Stoßfestigkeit mit zunehmender Schlagweite zunächst erheblich abnimmt, um bei Schlagweiten über  $3 \text{ mm}$  schließlich wenigstens für die Aufbauzeiten unterhalb von  $3 \mu\text{s}$  wieder anzusteigen. Diese Abnahme der Stoßfestigkeit findet seine Erklärung in der erwähnten Hintereinanderschaltung einer ganzen Reihe von Einzelenladungsstrecken infolge der vorhandenen wasserhaltigen und daher leitenden Faserteilchen<sup>2)</sup>. So beginnt an einer Vielzahl von Stellen innerhalb des Entladungsraumes der Raumladungsaufbau durch Stoßlawinen und setzt dadurch die Stoßfestigkeit der Gesamtanordnung herab. Das neuerliche Ansteigen der Aufbauzeit unterhalb von  $3 \mu\text{s}$  bei Schlagweiten über  $3 \text{ mm}$  kann nur schwer durch diese Feldstörungen erklärt werden; es ist vielleicht als ein Über-

wiegen des Einflusses der Schlagweite gegenüber demjenigen der Feldstörungen durch die leitenden Faserteilchen zu deuten.

Bild 13 zeigt sehr deutlich die Unterschiede in der Stoßfestigkeit des Kugelfeldes gegenüber derjenigen des Spitzenfeldes. Aufgetragen ist als Ordinate das Stoßverhältnis, als Abszisse die Ölfestigkeit des Kugelfeldes, und zwar für die beiden Schlagweiten von  $1$  und  $3 \text{ mm}$  und die Aufbauzeiten  $0,3, 1$  und  $10 \mu\text{s}$ . Die Kennlinien für die Schlagweite von  $1 \text{ mm}$  sind dünn, diejenigen für die Schlagweite von  $3 \text{ mm}$  dagegen stark gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf das Spitzenfeld, die strichpunktieren auf das Kugelfeld. Man erkennt, daß unterhalb einer Ölfestigkeit von  $150 \text{ kV/cm}$  die Stoßfestigkeit des Kugelfeldes höher liegt als die des Spitzenfeldes, während oberhalb dieses Ölfestigkeitswertes die Stoßfestigkeit des Spitzenfeldes größer als die des Kugelfeldes ausfällt. Daß die Stoßfestigkeit des Kugelfeldes höher liegen kann als die des Spitzenfeldes,

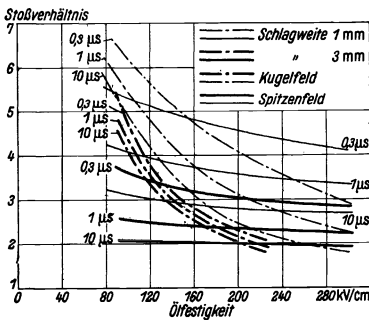


Bild 13. Vergleich der Stoßfestigkeit des Öles abhängig von seiner statischen Durchschlagsspannung im Kugel- und im Spitzenfelde. Parameter der Kurvenscharen sind die Aufbauzeiten  $0,3 \mu\text{s}$ ,  $1 \mu\text{s}$  und  $10 \mu\text{s}$ .

feldes höher liegt als die des Spitzenfeldes, während oberhalb dieses Ölfestigkeitswertes die Stoßfestigkeit des Spitzenfeldes größer als die des Kugelfeldes ausfällt. Daß die Stoßfestigkeit des Kugelfeldes höher liegen kann als die des Spitzenfeldes,

<sup>1)</sup> Siehe z. B. D. Müller-Hillebrand: Elektrotechn. Z. **56** (1935) S. 417. — H. Neuhaus u. R. Strigel: Arch. Elektrotechn. **24** (1935) S. 70.

<sup>2)</sup> Siehe S. 44.

wurde schon von J. J. Torok<sup>1)</sup> beobachtet; er fand, daß bei einem Öl nicht gerade sehr hoher Durchschlagsfestigkeit, über das er aber keine näheren Angaben macht, das Stoßverhältnis bei Nadelfunknrestrecken bis zu  $\frac{1}{3}$  niedriger liegt als bei Kugelfunknrestrecken. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der Kennlinien des Kugelfeldes gegenüber denjenigen des Spitzenfeldes liegt in der wenig ausgeprägten Abhängigkeit der Aufbauzeit im Spitzenfeld von der statischen Ölfestigkeit im Kugelfelde.

Im Bild 14 ist dann noch die statistische Streuzeit  $\sigma$  im Spitzenfelde abhängig von der statischen Ölfestigkeit im Kugelfelde für die untersuchten Schlagweiten aufgetragen. Der statistischen Streuzeit kommt ja im Rahmen der Stoßfestigkeit dann Bedeutung zu, wenn es sich

darum handelt, festzustellen, mit welcher Sicherheit eine Entladungsanordnung eher anspricht als die andere: bei zwei Entladungsstrecken mit den Aufbauzeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  und den statistischen Streuzeiten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  beträgt die Wahrscheinlichkeit  $W$  dafür, daß die Entladungsstrecke 2 zuerst anspricht<sup>2)</sup>:

$$W = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}} e^{-\frac{(\tau_2 - \tau_1)}{\sigma_1}} \quad (4)$$

Wie schon vorstehend erwähnt, ist die Streuung im Spitzenfeld erheblich geringer als im Kugelfeld: die Spitzenanordnung wird daher im Öl viel regelmäßiger ansprechen als eine Anordnung mit Kugelelektroden.

An der Durchführung der Messungen ist Herr C. Bullendorf wesentlich beteiligt.

### Zusammenfassung.

Die Schlagweitenabhängigkeit des Entladeverzugs in Öl im Spitzenfeld wird mit dem Zeittransformator im Schlagweitenbereiche 0,3 ··· 10 mm gemessen. Auch im Spitzenfeld ist der Entladeverzug statistischen Gesetzen unterworfen. Gegenüber früheren Versuchen im gleichförmigen Feld wird die Aufbauzeit nur wenig abhängig von der statischen Ölfestigkeit im gleichförmigen Feld gefunden, auch nimmt die Aufbauzeit mit zunehmender Schlagweite auf die statische Durchbruchfeldstärke des Spitzenfeldes bezogen ab. Die mittlere statistische Streuzeit tritt gegenüber derjenigen im gleichförmigen Feld erheblich zurück; auch sie nimmt mit zunehmender Schlagweite ab. An die Messungen schließen Betrachtungen über den Mechanismus des Stoßdurchschlages von Öl im Spitzenfelde an. Auch wird der Einfluß der Schlagweite auf die Stoßfestigkeit des Öles besprochen und Vergleiche mit der Stoßfestigkeit im gleichförmigen Feld gezogen.

<sup>1)</sup> J. J. Torok: J. Amer. Inst. electr. Engr. 59 (1930) S. 276.

<sup>2)</sup> R. Strigel: Anm. 2 auf S. 38 und Elektrotechn. Z. 59 (1938) S. 37.

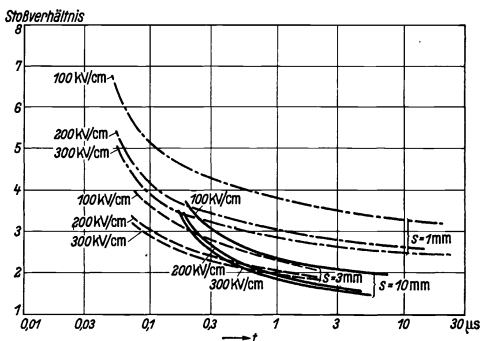


Bild 14. Die Abhängigkeit der statistischen Streuzeit  $\sigma$  im Spitzenfelde für verschiedene Werte der statischen Durchbruchfeldstärke im Kugelfelde.

# Zur katalytischen Oxydation fetter Öle.

Von Werner Nagel und Rolf von Have.

Mit 7 Bildern.

Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie des Wernerwerkes  
der Siemens & Halske AG zu Siemensstadt.

Eingegangen am 5. Januar 1938.

Wenngleich die Sauerstoffaufnahme eines Öles aus der atmosphärischen Luft wenig zur Charakterisierung des Öles geeignet ist, da sie — abgesehen von variablen Faktoren (wie Feuchtigkeitsgrad, Einwirkungsbedingungen und anderem) — von der Temperatur und der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge abhängt und zu langsam verläuft, ist die Oxydation in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff bei der Temperatur des siedenden Wasserbades unter geeigneten Bedingungen ein ausgezeichnetes Mittel zur Beurteilung eines Öles. Im Oxydator von F. Evers und R. Schmidt steht uns das geeignete Gerät zur Verfügung. Wie bei allen katalytischen Arbeiten ist ein gewisses Maß an Sorgfalt erforderlich, jedoch sind die Anforderungen durch einen halbwegs geübten Laboranten ohne weiteres erfüllbar.

Der Gedanke, Öle durch ihre Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu charakterisieren, taucht immer wieder auf und dient besonders bei den trocknenden Ölen (Leinöl, Holzöl und daraus hergestellten Standölen und Firnissen) zur Beurteilung. Das wesentliche der Prüfung ist folgendes: Das zu untersuchende Öl wird auf Glasplatten bestimmter Abmessungen in dünner Schicht aufgestrichen, trocknen gelassen und gewogen; die Wägung wird dann in bestimmten Zeitabschnitten regelmäßig wiederholt und ergibt, in das Koordinatensystem Gewichts­differenz:Zeit eingetragen, mehr oder weniger charakteristische Kurven. Eibner<sup>1)</sup> bedient sich bei sehr vielen seiner Arbeiten über den Trocknungsvorgang derartiger Ergebnisse und stellt an Hand solcher Kurven Begriffe wie normales und anormales Trocknen, Neigung zur Sprungbildung, halbtrocknende Öle und andere fest. Der Einwand, der gegen eine derartige Beurteilung erhoben wurde, und der ebenso alt ist wie das Verfahren selbst, ist der, daß man bei diesen Kurven ja nicht die Gewichtszunahme feststellt (die meisten derartigen Kurven ergeben Gewichtszunahmen), sondern die Differenz zwischen Gewichtszunahme und Gewichtsverlust, der aus dem Entweichen gasförmiger Bestandteile entstanden ist. Daß es sich hierbei um keineswegs zu vernachlässigende Mengen handelt, erhellt aus den Ergebnissen von D'Ans<sup>2)</sup>, der feststellte, daß völlig durchgetrocknete Leinölfirnisse rund 40 % des ursprünglichen

<sup>1)</sup> A. Eibner: Das Öltrocknen. Berlin (1930).

<sup>2)</sup> J. D'Ans: Chem. Umschau d. Fette usw. **34** (1927) S. 296; **35** (1928) S. 142; **36** (1929) S. 177.

Firnisgewichtes an Sauerstoff aufnehmen, gleichzeitig aber etwa 10% an Kohlen- säure und 1% an Kohlenoxyd abgeben, ferner rund 12,5% Wasser und 10,5% flüch- tige Fettsäuren.

Geht hieraus hervor, daß Sauerstoffauf- nahme und Gewichtszunahme keineswegs identisch sind, so folgt ohne Schwierigkei- ten, daß die Sauerstoffaufnahme am besten gefaßt wird, wenn man den reagierenden, d. h. verschwindenden Sauerstoff volumetrisch oder gewichtsmäßig direkt fest- stellt. Diesen Weg schlugen F. Evers und R. Schmidt ein.

Das Gerät, dessen Beschreibung und all- mähliche Ausbildung in verschiedenen Zeit- schriften wiedergegeben ist<sup>1)</sup>, beruht dar- auf, daß elektrolytisch entwickelter Sauer- stoff auf in einem geschlossenen Gefäß auf Silicagel verteiltes Öl zur Einwirkung ge- bracht wird. Auf dem Silicagel sind Metalloxydkatalysatoren unter normierten Bedingungen in dünner Schicht aufge- bracht, ferner findet die Einwirkung bei der Temperatur 100° C statt. Diese beiden letzterwähnten Faktoren sowie die Tatsache, daß reiner Sauerstoff zur Ver- wendung kommt, bewirken, daß der Sauerstoff in vielen Fällen so schnell aufgenommen wird, daß es möglich ist, seinen Verbrauch volumetrisch zu mes- sen. Die Messung geschieht durch die Entwicklung des Sauerstoffes mit Hilfe einer Meßelektrode (es wird also nach Einstellung und Beibehaltung von konstantem Druck bei gleichbleibender Temperatur nur soviel Sauerstoff ent- wickelt, wie von dem Öl verbraucht wird). Eine genauere Beschreibung der Arbeitsmethodik ist im experimentellen Teil gegeben.

Das Gerät war ursprünglich ent- wickelt, um den Sauerstoffverbrauch von Mineralölen (im wesentlichen Trans- formatoren- und Schalterölen) festzustellen, auch beziehen sich die Arbeiten von F. Evers<sup>2)</sup> fast nur auf solche, jedoch können auch Fragen der Chemie der fetten

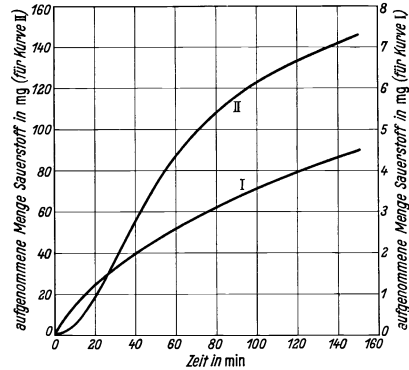


Bild 1. Oxydatorkurven.  
Kurve I: Mineralöl, Kurve II: Leinöl, je 1 g bei 100° C.

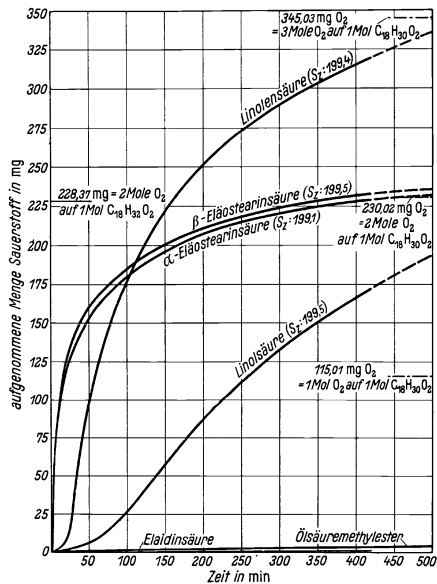


Bild 2. Oxydatorkurven von Fettsäuren.  
Je 1 g Substanz.  $t=100^{\circ}\text{C}$ . (CuO-Katalysator der Fa. P. eters.)

<sup>1)</sup> F. Evers u. R. Schmidt: Erdöl u. Teer **9** (1933) S. 11/13, 27/29.

<sup>2)</sup> F. Evers u. R. Schmidt: Wiss. Veröff. Siemens **V**, 2 (1926) S. 211; **VII**, 1 (1929) S. 343; **IX**, 1 (1930) S. 357.



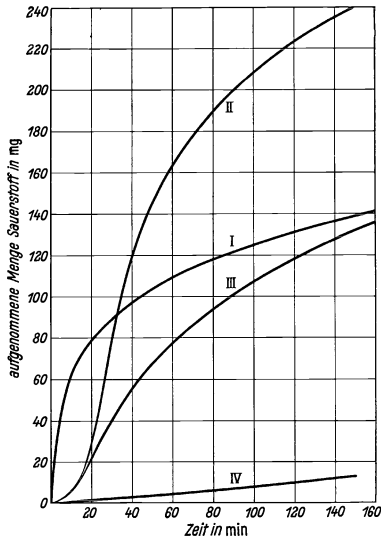


Bild 3. Oxydatorcurven von fetten Ölen.  
Kurve I: Holzöl, Kurve II: Leinöl, Kurve III: Sojaöl,  
Kurve IV: Olivenöl; je 1 g bei 100° C.

wisse Reaktionsneigung aus der Stellung der Doppelbindung festgestellt werden (ob isoliert oder konjugiert, spielt z. B.

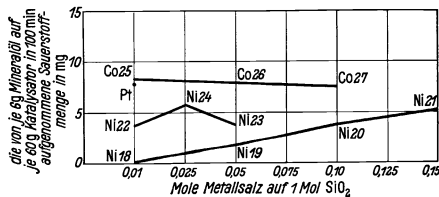


Bild 4. Oxydatorcurven mit verschiedenen Katalysatoren (Co, Ni und Pt).

Katalysatoren: Co 25 ... Co 27 aus Kobaltnitrat, Ni 18 ... Ni 21 aus Nickelnitrat, Ni 22 ... Ni 24 aus Nickelacetat, Pt aus Platinchlorwasserstoffsäure.

sich aus den in Bild 3 zusammengestellten Kurven der Öle, aus denen die Fettsäuren von Bild 2 hergestellt wurden. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigen sie ein durchaus ähnliches Verhalten.

Öle bzw. der Lackkomponenten auf Grund der mit dem Oxydator erhaltenen Ergebnisse beantwortet werden<sup>1)</sup>.

Gibt man die Menge des verbrauchten Sauerstoffes in Abhängigkeit von der Zeit wieder, so ergeben sich Kurven, die für die Öle charakteristisch sind (Bild 1). In Bild 1 sind solche für ein Mineralöl bzw. Leinöl angegeben<sup>2)</sup>.

Es wurde nun die Sauerstoffaufnahme von folgenden Fettsäuren bzw. ihrer Methylester bestimmt (Bild 2): Linolensäure, a- und b-Eläostearinsäure, Linolsäure, Ölsäure und Elaidinsäure. Es zeigt sich, daß auch hier die Sauerstoffabsorption keineswegs mit dem Gehalt an Doppelbindungen parallel geht. So nimmt z. B. Öl- resp. Elaidinsäure trotz des Vorhandenseins einer Doppelbindung praktisch keinen Sauerstoff auf und die Linolensäure mit drei Doppelbindungen bedeutend mehr als die ebenfalls drei Doppelbindungen enthaltenden Eläostearinsäuren. Immerhin kann eine gewisse Reaktionsneigung aus der Stellung der Doppelbindung festgestellt werden (ob isoliert oder konjugiert, spielt z. B.

ebenscheinlich eine ausschlaggebende Rolle); aber man muß sich wohl davor hüten, Ansichten, die man sich über das Trocknen der Öle unter gewöhnlichen Bedingungen gebildet hat, auch auf den Oxydatorprozeß zu übertragen. So zeigt z. B. Leinöl, ob mit oder ohne Sikkativ, im Oxydator kaum einen Unterschied.

Daß bei der Sauerstoffaufnahme der fetten Öle nur die Fettsäuren die Rolle eines Acceptors spielen und nicht etwa das an sie gebundene Glycerin, ergibt

<sup>1)</sup> Versuche in dieser Richtung wurden bereits von E. L. Lederer angestellt, der darüber in *Petroleum* **31** (1935) Nr. 44, 1; Suppl. S. 2 berichtet hat. Die Auswertung der von ihm begonnenen und übrigens nicht fortgesetzten Arbeiten ist im wesentlichen mathematisch und führt zu reaktionskinetischen Ergebnissen, während die Brauchbarkeit des Oxydators für die Analyse eines Öles, deren Bedeutung klarzustellen, der Hauptzweck dieser Veröffentlichung ist, gar nicht berücksichtigt wird.

<sup>2)</sup> Auf den prinzipiellen Unterschied derartiger Kurven einer S-Form oder einer von dieser abweichenden Form kann hier nicht weiter eingegangen werden. Auch die Überlagerung mehrerer Reaktionen, z. B. Addition, Peroxydbildung und Autoxydation, sei hier nicht berücksichtigt.

Obwohl F. Evers und R. Schmidt in verschiedenen Arbeiten<sup>1)</sup> den für Mineralöle brauchbarsten Katalysator ermittelt hatten, war für fette Öle dieselbe Arbeit noch einmal zu leisten. Aus der großen Zahl der zu diesem Zwecke unternommenen

Versuchserien können natürlich nur einzelne prinzipielle Ergebnisse wiedergegeben werden. Variiert wurde das Anion, das Kation, die Mengenverhältnisse, die Formung des Katalysators und die Einwirkungsbedingungen. Ganz allgemein ergab sich, daß Kupfer als Katalysator in Frage kam, während das bei Wasserstoffanlagerungen übliche Nickel, ja sogar Silber und Platin aus-  
schieden (Bild 4). Auch das als Sauerstoffanlagerer bei Sikkativen eine große Rolle spielende Kobalt fiel ab. Im übrigen mußte festgestellt werden,

daß, wie bei Katalysatoren häufig, die Mengenverhältnisse eine große Rolle spielten; nicht immer zeigte die vom Öl aufgenommene Sauerstoffmenge eine lineare Abhängigkeit von der Katalysatormenge, oft war sogar bei demselben Metall das Anion für die Allgemeinrichtung der Kurve ausschlaggebend (Bild 5).

Über den Träger des Katalysators wurden keine grundsätzlichen Untersuchungen angestellt. Silicagel ist offenbar der für diese Zwecke brauchbarste Körper.

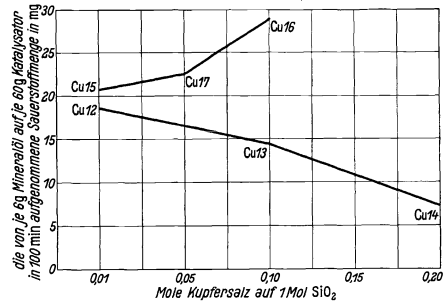


Bild 5. Oxydatorkurven mit Kupferkatalysatoren. Katalysatoren: Cu 12... Cu 14 aus Kupfernitrat, Cu 15... Cu 17 aus Kupferformiat.

### Experimenteller Teil.

An Stelle der Beschreibung des Oxydators soll hier eine damit ausgeführte Untersuchung wiedergegeben werden. Bezug genommen wird dabei auf Bild 6, während in Bild 7 eine Photographie dargestellt ist.

#### Ausführung einer Oxydator-Untersuchung.

Nach Anschluß des Gerätes an die Lichtleitung wird der Füllschalter eingeschaltet, worauf die Sauerstoffentwicklung an der großen Anode beginnt und sich die Glocke im Elektrolyse-Gefäß *G* mit Sauerstoff füllt. Der Hahn *H<sub>3</sub>* bleibt hierbei geschlossen. Gleichzeitig schaltet man die Heizung des Wasserbades ein. Während dieses sich auf etwa 70° C erwärmt, stellt man das Gemisch aus Katalysator und zu prüfendem Stoff her. Liegt dieser in flüssiger Form vor, so wird eine abgewogene Menge aus einem Tropfröhrchen auf den ebenfalls abgewogenen Katalysator, den man portionsweise in das Reaktionsgefäß und die Gasleitung des Oxydators bis zu den geschlossenen Hähnen ausgepumpt. Gleichzeitg wird dafür gesorgt, daß das Kühlwasser seinen Weg durch den auf dem Wasserbad befindlichen Rückflußkühler *R* und den Kühlschiff nimmt. Inzwischen hat sich die Glocke vollständig mit Sauerstoff gefüllt, so daß man den Füllschalter ausschalten kann. Hat die Füllung des Wasserbades die Temperatur von 100° C erreicht, so fährt man mit dem Erhitzen und Evakuieren noch weitere 20 min fort,

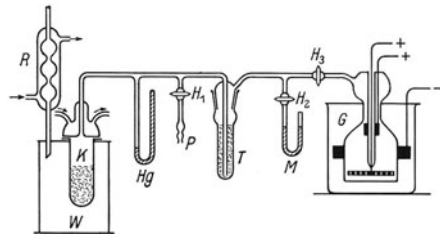


Bild 6. Schema des Oxydators.

<sup>1)</sup> F. Evers u. R. Schmidt: a. a. O.

damit auch das Innere des Reaktionsgefäßes gleichmäßige Temperatur annimmt. Man überzeugt sich zwischendurch am Quecksilbermanometer  $Hg$ , daß das Vakuum erhalten bleibt. Nach Ablauf der 20 min schließt man den Hahn  $H_1$  und entfernt die Pumpenleitung vom Anschluß  $P$ . Bei gleichzeitigem Einschalten einer Stoppuhr öffnet man vorsichtig den Hahn  $H_2$  so weit, daß der in der Glocke befindliche Sauerstoffvorrat langsam in den ausgepumpten Teil des Oxydators einströmt. Nach 2 min soll

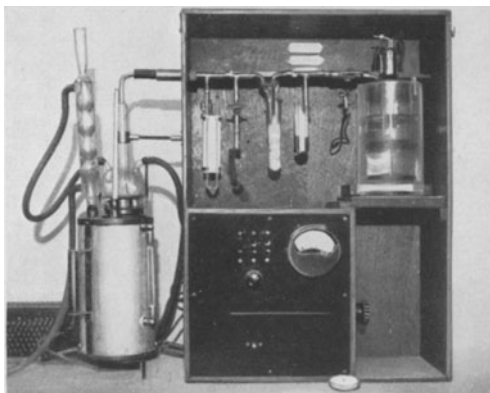


Bild 7. Ansicht des Oxydators.

dieser Vorgang beendet sein. In der 3. min läßt man durch kurzes Öffnen des Hahnes  $H_1$  den in dem Gerät noch befindlichen Sauerstoffüberschuß so weit heraus, daß die kleine Meßanode gerade von der Kalilauge in dem Elektrolysegefäß  $G$  bedeckt ist. Man öffnet jetzt den Hahn  $H_2$  des Wasser-Manometers  $M$ , das einen kleinen Überdruck anzeigt, zugleich schaltet man die beiden Meßschalter ein und stellt mit Hilfe des Widerstandes die wahrscheinlich benötigte Stromstärke ein. Der Sauerstoff entwickelt sich jetzt an der Meßanode. Nach Ablauf der 3. min öffnet man nochmals rasch den Hahn  $H_1$ , um den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck herbeizuführen und stoppt die Uhr von neuem. Es beginnt jetzt der eigentliche Versuch; in einer Zahlentafel trägt man die eingestellte Stromstärke ein. Der bei Beginn des Versuches am Wasser-Manometer  $M$  herrschende Druck 0 wird nun nach gewisser Zeit einem

Unter- oder Überdruck weichen, was davon abhängt, ob man die Stromstärke der Oxydation des untersuchten Stoffes entsprechend zu hoch oder zu niedrig eingestellt hat. Nach Ablauf einer oder mehrerer voller Minuten, deren Zahl man in die Zahlentafel einträgt, ändert man in der erforderlichen Weise die Stromstärke auf einen höheren oder niederen Wert, wobei man bemüht ist, einen Unter- oder Überdruck am Wasser-Manometer auszugleichen. Aus dem Produkt von Stromstärke mal Zeit ergibt sich für jeden Zeitraum, währenddem man eine bestimmte Stromstärke eingestellt hat, der Sauerstoffverbrauch in Milliampere-min, den man auch durch Umrechnung mit dem Faktor 4,974 für 1 Ampere-min in mg ausdrücken kann. Einen am Ende eines solchen Zeitraumes beobachteten Unter- oder Überdruck kann man dadurch ausgleichen, daß man vorher in einem Blindversuch beobachtet, welche Sauerstoffmenge einen Überdruck von 1 mm Wassersäule hervorruft bzw. welche Sauerstoffmenge einen Unterdruck von 1 mm auszugleichen vermag. Die an Hand der Zahlentafel sich ergebenden Sauerstoffmengen, die nach einer bestimmten Anzahl min verbraucht sind, trägt man dann als Ordinaten über den auf der Abszisse aufgetragenen Zeiten ein und erhält schließlich die gewünschte Oxydatorcurve des untersuchten Stoffes.

### Untersuchung verschiedener Pflanzenöle im Oxydator.

Die Untersuchung nachstehender Öle wurde in der üblichen Weise im Oxydator bei  $100^{\circ} C$  vorgenommen. Die Öle wurden tropfenweise auf je 30 g Kupferoxyd-Katalysator der Fa. Julius Peters verteilt. Die in Ampere-min erhaltenen Werte für die Sauerstoffaufnahmen wurden in mg für 1,0 g Substanz umgerechnet.

Im einzelnen wurden untersucht:

#### 1. Chinesisches Holzöl. Angewandt: 1,1513 g.

Der Sauerstoffverbrauch ist in den ersten min so bedeutend, daß dieser nur durch Einschaltung der im Oxydator höchst erreichbaren Stromstärke gedeckt werden kann. Nach etwa 10 min läßt der Verbrauch wesentlich nach, um nach insgesamt 80 min nur noch geringe Werte anzunehmen. Der Versuch wurde nach 150 min abgebrochen.

**2. Lack-Leinöl** (Lackwerk der Siemens-Kabel-Gemeinschaft). Angewandt: 0,6129 g.

Im Gegensatz zum Holzöl ist die Sauerstoffaufnahme des Leinöls in den ersten 15 min klein, um dann rasch höhere Werte anzunehmen. Nach insgesamt 80 min etwa läßt dann der Verbrauch wieder allmählich nach und nimmt wieder fortschreitend kleinere Werte an. Der Versuch wurde nach 150 min abgebrochen.

**3. Soja-Öl** (raffiniert; Dr. Fraenkel & Dr. Landau). Angewandt: 1,0422 g.

Die Art der Sauerstoffaufnahme des Soja-Öles ist von der des Leinöles nicht sehr verschieden. Der Verbrauch an Sauerstoff ist zunächst gering, wird nach etwa 12 min rasch größer und nimmt nach etwa 45 min langsam ab. Der Versuch wurde nach 150 min abgebrochen.

**4. Olivenöl** (D. A. B. 6). Angewandt: 6,00 g.

Der Sauerstoffverbrauch des Öles ist sehr gering gegenüber den obigen Proben und ändert seine Höhe kaum während des 150 min währenden Versuches.

## Herstellung und Prüfung verschiedener Katalysatoren für den Oxydator.

### A. Die Herstellung der Katalysatoren.

Die Herstellung nachstehender Katalysatoren wurde (mit Ausnahme des Pt- und des AgO-Katalysators) in der folgenden, grundsätzlich stets gleichen Weise vorgenommen:

100 g trockenes Kieselgel der I. G. Farben-Industrie werden in einem Rundkolben mit 165 cm<sup>3</sup> der wässrigen Lösung des gewählten Metallsalzes übergossen; bei dieser Menge wird das Gel gerade von der Flüssigkeit bedeckt. Das Gemisch wird dann dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausgesetzt, damit die in den Poren des Gels noch befindliche Luft entweichen kann und die Metallsalzlösung eindringen kann. Nach dem Wiederbelüften wird die von dem Gel nicht aufgenommene Flüssigkeit abgegossen. Dann läßt man das Gel auf einer größeren Nutsche gut abtropfen. Insgesamt wurden 74 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit zurückgewonnen. Es werden also von dem Gel 165 — 74 = 91 cm<sup>3</sup> aufgenommen. Beim Ansetzen der Salzlösungen wählt man die Konzentration so, daß sich in der 91 cm<sup>3</sup> Lösung diejenige Menge Metallsalz befindet, die man auf das Gel aufzubringen wünscht.

Das feuchte Gel wird hierauf in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade weitgehend getrocknet und schließlich in einen Tiegel aus Pythagorasmasse eingefüllt. Nach dem Einsetzen eines Thermoelements mit Schutzrohr wird das beladene Gel im elektrischen Ofen auf 800° C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur belassen. Die glühende Masse wird dann in eine Porzellanschale geschüttet und nach weitgehendem Abkühlen noch warm in eine gut schließende Glasstopfenflasche gefüllt.

In der oben geschilderten Weise wurden nun folgende Metalloxyd-Katalysatoren verschiedener Beladung mit Hilfe verschiedener Metallsalze hergestellt:

### I. Kupferoxyd-Katalysatoren.

**a) Kupfernitrat.** Es wurde kristallisiertes Kupfernitrat, rein (Schering-Kahlbaum), mit einem Kristallwassergehalt von 3 H<sub>2</sub>O verwendet.

Katalysator	„Cu 12“:	0,01 Mol Kupfernitrat	auf	1 Mol SiO <sub>2</sub>		
„	„Cu 13“:	0,10	„	„	1	„
„	„Cu 14“:	0,20	„	„	1	„

b) **Kupferformiat.** Es wurde kristallisiertes Ameisensaures Kupfer mit 4 H<sub>2</sub>O Kristallwasser (Dr. Fraenkel & Dr. Landau) benutzt.

Katalysator „Cu 15“: 0,01 Mol Kupferformiat auf 1 Mol SiO<sub>2</sub>

„ „Cu 16“: 0,10 „ „ „ 1 „ „

(Hierfür mußte eine heiß gesättigte Lösung des Kupferformiats in Wasser hergestellt werden, um die gewünschte Konzentration zu erzielen.)

Katalysator „Cu 17“: 0,05 Mol Kupferformiat auf 1 Mol SiO<sub>2</sub>.

Die Kupferoxyd-Katalysatoren haben ein braunschwarzes Aussehen.

## II. Nickeloxyd-Katalysatoren.

Als Ausgangsprodukt diente:

a) **Nickelnitrat.** Es wurde ein Nickelnitrat, reinst, kobaltfrei, mit einem Kristallwassergehalt von 6 H<sub>2</sub>O (E. Merck) benutzt.

Katalysator „Ni 18“: 0,01 Mol Nickelnitrat auf 1 Mol SiO<sub>2</sub>

„ „Ni 19“: 0,05 „ „ „ 1 „ „

„ „Ni 20“: 0,10 „ „ „ 1 „ „

„ „Ni 21“: 0,15 „ „ „ 1 „ „

b) **Nickelacetat.** Zur Verwendung gelangte kristallisiertes Nickelacetat mit 4 H<sub>2</sub>O Kristallwasser (rein).

Katalysator „Ni 22“: 0,01 Mol Nickelacetat auf 1 Mol SiO<sub>2</sub>

„ „Ni 23“: 0,05 „ „ „ 1 „ „

„ „Ni 24“: 0,025 „ „ „ 1 „ „

Die Nickeloxyd-Katalysatoren sehen grau aus.

## III. Kobaltoxyd-Katalysatoren.

Hierfür wurde von kristallisiertem Kobaltnitrat, nickelfrei, reinst (Schering-Kahlbaum) ausgegangen. Es enthielt 6 H<sub>2</sub>O Kristallwasser.

Katalysator „Co 25“: 0,01 Mol Kobaltnitrat auf 1 Mol SiO<sub>2</sub>

„ „Co 26“: 0,05 „ „ „ 1 „ „

„ „Co 27“: 0,10 „ „ „ 1 „ „

Die Kobalt-Katalysatoren zeigen eine tiefschwarze Färbung.

## IV. Platin-Katalysator.

Die Bereitung dieses Katalysators wurde in etwas abgeänderter Weise vorgenommen.

10,95 g trockener Platinchloridchlorwasserstoff ([PtCl<sub>6</sub>]H<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O) wurden in 115 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und über 70 g trockenes Kieselgel gegossen. Nachdem das Gemisch einige Zeit dem Vakuum ausgesetzt und dann wieder belüftet war, wurde die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit 50 cm<sup>3</sup> reiner konzentrierter Ameisensäure versetzt. Nach Zugabe von 20 g festem Ammonacetat wurde am Rückflußkühler zunächst vorsichtig im Wasserbade, darauf im Paraffinbade zum Sieden erhitzt. Nach etwa 2 Stunden war alles Platin zum Metall reduziert und hatte sich zum großen Teil am Boden des Kolbens als schwarze, pulverige Masse abgesetzt.

Der übrige Teil des Platins hatte sich, wie beabsichtigt, in den Körnern des Kieselgels abgeschieden und diesen innen und außen ein graues Aussehen erteilt. Das Gel wurde von der überschüssigen Flüssigkeit getrennt und nach Abspülen mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade getrocknet. Das beladene Gel wurde dann, wie die anderen Katalysatoren, im Ofen bei 800° C getrocknet.

Es war beabsichtigt, dem Platin-Katalysator eine solche Beladung zu erteilen, daß 0,01 Mol Pt auf 1 Mol SiO<sub>2</sub> kam. Durch die Vorgänge bei der Reduktion wurde diese Absicht vereitelt, d. h. es wurde beim Kochen augenscheinlich ein Teil des Platins wieder herausgespült. Es wurde — wie sich aus der zurückgewonnenen, von dem Gel nicht adsorbierten Metallmenge ergab — nur etwa ein Drittel der beabsichtigten Platinmenge von dem Kieselgel aufgenommen.

#### V. Silberoxyd-Katalysator.

Bei der Darstellung von Katalysatoren mit Silberoxyd ist zu beachten, daß die Zersetzung des Oxydes bereits bei 160° C merklich wird. Es kam deshalb nicht wie bei den anderen Katalysatoren eine Erhitzung auf 800° C in Frage. Die Herstellung geschah folgendermaßen:

100 g trockenes Kieselgel wurden mit einer Lösung von 5,14 g kristallisiertem Silbernitrat in Wasser übergossen. Das Gemisch wurde einige Zeit unter Vakuum gesetzt. Nach dem Wiederbelüften wurde das Gel von der überschüssigen Lösung getrennt und dann mit 100 cm<sup>3</sup> 3proz. wässeriger Kalilauge versetzt. Es schied sich sofort flockiges braunes Silberoxyd aus. Offenbar verstopfte hierbei aber das ausfallende Oxyd die Poren des Kieselgels und verhinderte es, daß die Kalilauge weiter eindringen und auch im Innern der Gelkörner das Metalloxyd ausfällen konnte. Dies zeigte sich auch daran, daß beim probeweisen Zerbrechen einiger Gelkörner diese im Innern völlig weiß und nur am äußersten Rande braun gefärbt waren. Nach dem Abtrennen der überschüssigen Flüssigkeit und dem Nachwaschen mit destilliertem Wasser wurde das Gel längere Zeit bei etwa 60° C im Vakuum getrocknet. Es zeigte dann eine hellbraune Färbung.

#### B. Die Prüfung der Katalysatoren im Oxydator.

Zur Prüfung der Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren wurde stets folgendermaßen vorgegangen:

Auf 60 g des betreffenden Katalysators wurden 6 g eines Mineralöles (Transformatoröl „K 7“ der Rhenania-Ossag), das für alle Versuche das gleiche blieb, durch Auftropfen verteilt. Das Gemisch wurde in den Oxydator gebracht und dann

bei 100° C in der üblichen Weise oxydiert. Nach 100 min wurde der Versuch abgebrochen und die in dieser Zeit verbrauchte Sauerstoffmenge, gemessen in Milliampere-min, umgerechnet in mg, als Maß für die Wirksamkeit des Katalysators angesehen. Für die einzelnen Katalysatoren ergaben sich dann die in Zahlentafel zusammengestellten Werte.

Die Prüfung des Silberoxyd-Katalysators war aus mehreren Gründen nicht durchführbar. Schon beim Auftropfen des Mineralöls zeigte sich, daß das Gel das Öl nicht

Zahlentafel. Sauerstoffverbrauch.

Katalysator	Sauerstoffverbrauch in mg
Cu 12	18,75
Cu 13	14,25
Cu 14	7,16
Cu 15	20,74
Cu 16	28,87
Cu 17	22,36
Ni 18	nicht meßbar
Ni 19	1,716
Ni 20	3,656
Ni 21	5,073
Ni 22	3,755
Ni 23	3,855
Ni 24	5,795
Co 25	8,182
Co 26	7,958
Co 27	7,536
Pt	7,809

so lebhaft aufzog wie bei den anderen Katalysatoren. Ferner gab das Gemisch beim Auspumpen des Oxydatoren noch soviel Wasserdampf ab, daß sich im Kühlschliff und einem Teil der Glasleitung reichlich Kondenswasser abschied. Bei Beginn des eigentlichen Versuches trat kein Sauerstoffverbrauch ein; es zeigte sich im Gegenteil am Wasser-Manometer ein leichter Druckanstieg, der sich auch nach längerer Zeit nicht verlor und möglicherweise auf sich abspaltenden Sauerstoff zurückzuführen ist.

## Untersuchung von Fettsäuren im Oxydator.

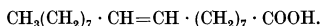
### 1. Ölsäuremethylester.



Reinste Ölsäure des Handels wurde in Methylalkohol gelöst und durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff in den Methylester übergeführt. Der rohe Ester wurde durch Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigt. Der aus der Hauptfraktion erhaltene reine Ester zeigte die Jodzahl (nach J. J. A. Wijs) 85,4; der errechnete Wert beträgt 85,67.

6,15 g dieses Esters, der eine ölige, wasserklare Flüssigkeit darstellt, wurden durch Auftropfen auf 60 g des käuflichen Kupferoxyd-Katalysators verteilt und dann in der vorgeschriebenen Weise im Oxydator untersucht. Die Sauerstoffaufnahme des Esters war äußerst gering und erhöhte sich auch im Laufe des Versuches nicht mehr. Beim Einschalten der geringst einstellbaren Stromstärke von 10 mA stellte sich jedesmal sehr bald ein Überdruck des Wasser-Manometers ein, der durch häufiges und zuweilen sehr langwährendes Ausschalten des Stromes ausgeglichen wurde. Der Versuch wurde über 615 min ausgedehnt. Die erhaltenen Werte wurden auf 1,00 g Substanz und mg Sauerstoffverbrauch umgerechnet.

### 2. Elaidinsäure.

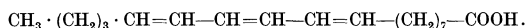


Die Elaidinsäure läßt sich unschwer aus der normalen Ölsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf diese gewinnen. Bei der Durchführung dieser Reaktion wurde den Angaben von D. Holde und K. Rietz<sup>1)</sup> gefolgt. Die erhaltene, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte Elaidinsäure hat die Form schneeweißer Blättchen mit dem Fp. 44 ··· 44,5° C. Die Säurezahl betrug 198,0; der errechnete Wert liegt bei 198,5.

Für die Prüfung der Sauerstoffaufnahme wurden 6,00 g Säure mit 60 g Katalysator innig vermischt und dann in den Oxydator eingebracht. Nach dem Einsetzen des Reaktionsgefäßes in das Wasserbad schmolz die Elaidinsäure alsbald und wurde dann vom Katalysator völlig aufgesogen.

Der Verlauf der Sauerstoffaufnahme war bei der Elaidinsäure nicht wesentlich anders als bei dem Ölsäuremethylester. Der Versuch wurde nach 420 min abgebrochen.

### 3. a-Eläostearinsäure.



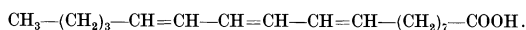
Man geht zur Gewinnung der a-Eläostearinsäure von chinesischem Holzöl aus, das sehr reich an dem Glycerid dieser Säure ist. Die Darstellung wurde nach der

<sup>1)</sup> D. Holde u. K. Rietz: Ber. dtsh. chem. Ges. **57** (1924) S. 101.

Vorschrift von W. Nagel und J. Grüss<sup>1)</sup> vorgenommen. Die freie Säure wurde in Form weißer Blättchen vom Fp. 48° C und der Säurezahl 199,1 (errechnet 201,6) gewonnen. Da sie sich am Licht und an der Luft sehr rasch zersetzt, wurde sie so gleich der Untersuchung im Oxydator zugeführt.

0,30 g a-Eläostearinsäure wurden mit 60 g Katalysator innig vermischt und dann sofort in den Oxydator eingesetzt. Trotz der schon gering gewählten Stoffmenge setzte die Oxydation sofort derartig heftig ein, daß der Sauerstoffverbrauch nur durch Einschaltung der vollen Stromstärke gedeckt werden konnte. Nach etwa 12 ··· 14 min ließ dann aber der Sauerstoffverbrauch rasch nach und nahm schließlich sehr kleine Werte an. Als der Versuch nach 420 min beendet wurde, war die Oxydation kaum noch meßbar. Die Umrechnung auf 1,00 g Substanz geschah auch hier.

#### 4. b-Eläostearinsäure.



Auch diese Säure wird aus chinesischem Holzöl bereitet, auf welches man nach Zugabe von etwas Jod das Sonnenlicht einwirken läßt. Nach dem Ausscheiden des b-Eläostearinsäureglycerids wurde aus diesem die freie Säure ebenfalls nach der obengenannten Arbeitsvorschrift von W. Nagel und J. Grüss isoliert. Die b-Eläostearinsäure lag danach als weißer, kristalliner Stoff vom Fp. 71° C und der Säurezahl 199,5 (errechnet 201,6) vor. Auch mit dieser Säure, die beständiger ist als die a-Form, wurde die Oxydatorprüfung durchgeführt. Zur Anwendung gelangten 0,30 g in Mischung mit 60 g Katalysator.

Über den Verlauf der Sauerstoffaufnahme, die ebenfalls über 420 min beobachtet wurde, läßt sich nichts wesentlich anderes sagen als bei der a-Eläostearinsäure.

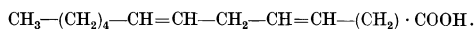
#### 5. Linolensäure.



Als Ausgangsstoff für die Gewinnung der Linolensäure dient Leinöl. Genaue Angaben hierfür stammen von E. Erdmann und F. Bedford<sup>2)</sup>. Die freie Säure ist ein klares, schwach gelblich gefärbtes Öl. Die Säurezahl der im Hochvakuum destillierten Linolensäure betrug 199,4 (errechnet 201,6). Auch diese Säure ist äußerst unbeständig und kann nur im Hochvakuumexsiccator unter Lichtabschluß einige Zeit unversehrt aufbewahrt werden.

Zur Prüfung der Sauerstoffaufnahme wurden 0,7251 g der frisch bereiteten Säure auf 30 g Katalysator durch Auftropfen verteilt. Nach möglichst raschem Einbringen in den Oxydator wurde die Oxydation in der gewohnten Weise 400 min lang gemessen. Der Verbrauch an Sauerstoff setzte zunächst träge ein, stieg nach etwa 15 min rasch an, erreichte nach ungefähr 40 min seinen Höhepunkt und fiel dann verhältnismäßig langsam ab. Die gefundenen Meßwerte wurden auf 1,00 g Linolensäure umgerechnet.

#### 6. Linolsäure.



Für die Darstellung der Linolsäure erweist sich das Sojaöl als besonders geeignet, welches viel Linolsäure, aber nur sehr wenig Linolensäure enthält. Als Arbeitsvor-

<sup>1)</sup> W. Nagel u. J. Grüss: Wiss. Veröff. Siemens **IV**, 2 (1925) S. 295.

<sup>2)</sup> E. Erdmann u. F. Bedford: Ber. dtsh. chem. Ges. **42** (1909) S. 1329.



schrift dienten die Angaben von A. Grün und H. Schönfeld<sup>1)</sup> und von D. Holde und R. Gentner<sup>2)</sup>. Nach sorgfältiger Reinigung fiel die freie Säure als farbloses Öl mit der Säurezahl 199,5 (errechnet 200,21) an. Auch die Linolsäure ist sehr unbeständig und wurde deshalb sofort weiterverarbeitet.

0,8964 g der Säure wurden auf 30 g Katalysator durch Auftropfen verteilt und, wie üblich, im Oxydator untersucht. Für den anfänglichen Sauerstoffverbrauch waren zunächst geringe Stromstärken ausreichend. Nach rund 45 min begann die Oxydation etwas lebhafter zu werden. Sie überschritt nach insgesamt 140 min ihren Höhepunkt und fiel darauf langsam wieder ab. — Die auf 1,00 g Säure umgerechneten Werte ergaben die gesuchte Oxydatorkurve.

### Zusammenfassung.

Die Prüfung fetter Öle erfolgt auf Grund einer Kurve, die den Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit unter genau festgelegten Bedingungen angibt. Diese Absorption wird in dem von F. Evers und R. Schmidt entwickelten Oxydator ermittelt. Das Arbeitsverfahren wird bei einem Probebeispiel genau geschildert.

Untersucht werden folgende Öle: Leinöl, chinesisches Holzöl, Sojaöl und Olivenöl; ferner die aus ihnen hergestellten Säuren: Linolensäure, Linolsäure, a- und b-Eläostearinsäure, sowie Öl- und Elaidinsäure. Die Versuchsergebnisse sind für alle angeführten Öle bzw. ihre Säuren charakteristisch und können daher zur Beurteilung gebraucht werden.

Da die Feststellung der Oxydationskurve im Oxydator von der Aktivität des den Sauerstoff übertragenden Katalysators abhängt, wurde eine umfangreiche Untersuchung nach verschiedenen Methoden hergestellter Sauerstoffüberträger angestellt, von denen die interessantesten Ergebnisse mitgeteilt werden. Es zeigt sich, daß der von F. Evers und R. Schmidt für Mineralöle ausgearbeitete Katalysator auch im Gebiet der fetten Öle die höchste Wirksamkeit besitzt.

<sup>1)</sup> A. Grün u. H. Schönfeld: Z. Angew. Chem. **29** (1916) S. 37, 46.

<sup>2)</sup> D. Holde u. R. Gentner: Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) S. 1067.

# Über die Konstitution des Steatits.

## I. Die kristalline Phase.

Von Wilhelm Büssem und Carl Schusterius.

Mit 5 Bildern.

## II. Die Glasphase.

Von Wilhelm Büssem, Carl Schusterius und Karl Stuckardt.

Mit 3 Bildern.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung zu Berlin-Dahlem in Zusammenarbeit mit der Zentral-Werksverwaltung der Siemens-Schuckertwerke AG zu Siemensstadt und der Porzellanfabrik Neuhaus zu Neuhaus-Schierschnitz.

Eingegangen am 18. Dezember 1937.

### Inhaltsübersicht.

Einleitung: Zielsetzung der Arbeit.

#### I. Die kristalline Phase.

##### A. Frühere Arbeiten.

1. Gleichgewichtsuntersuchungen an Oxydsystemen.
2. Mineralchemische Reaktionen des Talks.
3. Keramisch-technische Arbeiten.

##### B. Eigene Versuche über die Bildung der Kristallphasen.

1. Vorversuche.
2. Entwicklung einer neuen Röntgenmethodik.
3. Hauptversuchsreihe.
4. Der Zerfall des instabilen Magnesiummetasilikats.
5. Zusammenfassende Betrachtungen über die Stabilität der Kristallphasen des Magnesiummetasilikats.

a) Enstatit — Klinkenstatit.

b) Protoenstatit — Klinkenstatit.

#### II. Die Glasphase.

##### Vorbemerkung.

1. Theoretische Betrachtungen an Hand der Mehrstoffsysteme.

a) System  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

b) System Forsterit—Anorthit—Kieselsäure.

2. Indirekter Glasnachweis durch Bestimmung der restlichen Kristallmengen.

a) Cristobalit.

b) Magnesiummetasilikat.

3. Nachweis der Glasbildung durch Fluoreszenzindikatoren.

Zusammenfassung.

Schrifttum.

### Einleitung.

In der Elektrotechnik findet heutzutage der keramische Werkstoff Steatit eine ausgedehnte Verwendung, und zwar als Isoliermaterial vor allem in der Niederspannungstechnik und als verlustfreier Sonderbaustoff in der Hochfrequenztechnik. Nach dem deutschen technischen Sprachgebrauch<sup>1)</sup> versteht man unter Steatit kera-

<sup>1)</sup> Im wissenschaftlichen Sprachgebrauch wurde das Wort „Steatit“ nur als mineralogische Bezeichnung für die dichte, feinschuppige Form des Minerals Talk gebraucht. Es ist alsdann, als man im Jahre 1890 gelernt hatte, fein gemahlene Speckstein zu formen und zu brennen, als Werkstoffbezeichnung talkhaltiger keramischer Massen mit veränderter Bedeutung in den keramisch-technischen Sprachgebrauch übernommen worden; und zwar hat sich für solche Massen die Bezeichnung „das Steatit“ eingebürgert, während der Mineralname „der Steatit“ lautet.

mische Massen, die auf der Grundlage von Talk oder Speckstein als Rohstoff hergestellt sind und im fertigen Scherben ein Gefüge besitzen, das zum überwiegenden Teil aus Magnesiummetasilikat, daneben aus anderen Kristallphasen und einem glasigen Anteil besteht.

Bei dem Versuch, mechanische und elektrische Eigenschaften des Steatits mit dem Gefügebau in Zusammenhang zu bringen, ließen sich gewisse Erscheinungen mit den bisherigen Ansichten über die Konstitution nicht vereinbaren. In dieser Arbeit wird deshalb der vorhandene Beobachtungsstoff gesichtet, um daraus unter Heranziehung eigener Beobachtungen über die Stabilität des Magnesiummetasilikats als des tragenden kristallinen Bestandteils (Teil I) und über die Bildungsbedingungen der daneben vorhandenen glasigen Phase (Teil II) ein einheitliches Bild von der Konstitution des Steatits zu gewinnen.

## I. Die kristalline Phase.

### A. Frühere Arbeiten.

Die bisherigen Arbeiten gliedern sich in solche mineral-synthetischer Richtung, die die Gleichgewichtsreaktionen der reinen Oxyde behandeln, und in solche, die Reaktionen des natürlichen Rohstoffs Talk (Speckstein) in mineralchemischer Hinsicht betrachten. Daneben gibt es eine Gruppe von Arbeiten, die sich mit den äußeren Eigenschaften des Steatitscherbens und seiner keramisch-technischen Herstellung beschäftigt.

#### 1. Gleichgewichtsuntersuchungen an Oxydsystemen.

Die grundlegende Arbeit über die Stabilität der verschiedenen Formen des Magnesiummetasilikats stammt von E. T. Allen, F. E. Wright, J. K. Clement (1). Diese Forscher gingen bei ihren Untersuchungen von Schmelzen der Zusammensetzung  $\text{MgSiO}_3$  aus, die sie verschiedenartiger Abschreck- bzw. Temperbehandlung unterwerfen. Bei diesen Versuchen wurde gefunden, daß das Magnesiummetasilikat in vier verschiedenen Formen auftreten kann, von denen allerdings nur eine, der Klinoenstatit, bei allen Temperaturen stabil ist, während die übrigen monotrop-instabil sind. Es handelt sich dabei zunächst um das  $\alpha'$ - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , das mit dem natürlichen Enstatit übereinstimmen soll, ferner um das  $\beta'$ - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , eine monokline Hornblendeart, die als natürliches Mineral unbekannt ist, und schließlich um das  $\gamma'$ - $\text{MgSiO}_3$ , eine rhombische Kristallart, die dem zur Amphibolgruppe gehörigen Mineral Kupfferit entspricht. Enstatit,  $\alpha'$ - $\text{MgSiO}_3$ , soll entstehen aus  $\text{MgSiO}_3$ -Glas bei  $1000 \cdot \cdot \cdot 1100^\circ$  oder aus Schmelzen mit Natronfeldspat, Natrium- oder Kaliumsilikat; die monokline Hornblende,  $\beta'$ - $\text{MgSiO}_3$ , entsteht bei schneller Abkühlung der Schmelze und ferner auch aus Kupfferit, der bei  $375 \cdot \cdot \cdot 475^\circ$  im Autoklaven erhitzt wird; Kupfferit,  $\gamma'$ - $\text{MgSiO}_3$ , findet sich beim Abschrecken des hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzten Silikats. Die Stabilitätsbeziehungen lassen sich nach H. E. Boeke - W. Eitel (2) durch das schematische Schaubild (Bild 1) wiedergeben. Der Beweis dafür, daß die drei erwähnten Modifikationen gegenüber dem Klinoenstatit instabil sind, stützt sich darauf, daß eine Umwandlung von Klinoenstatit in eine dieser Formen nie beobachtet wurde, während sich dagegen alle drei Modifikationen bei etwa  $1200^\circ$ , unter Anwendung von Flußmitteln schon bei entsprechend niedrigerer Temperatur, unter Wärmeentwicklung in Klinoenstatit umwandeln. Die Größe der Wärmeentwicklung bestimmt die Reihenfolge der Stabilitäten. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt,

daß von E. T. Allen, F. E. Wright, W. P. White und E. S. Larsen (3) noch eine fünfte, angeblich über  $1365^\circ$  stabile Modifikation von  $\text{MgSiO}_3$ , angegeben wurde, die aber später von O. Andersen und N. L. Bowen (4) als nicht vorhanden nachgewiesen wurde. Die Proben erwiesen sich als  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterit) + Glas.

Von den erstgenannten vier Modifikationen wurde die letzte, das  $\gamma'$ - $\text{MgSiO}_3$ , durch N. L. Bowen und E. Posnjak (5) zurückgezogen, da durch Röntgenaufnahmen der Präparate das Vorliegen eines  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Forsterit) +  $\text{SiO}_2$ -Glasgemisches, herrührend aus dem inkongruenten Zerfall des Klinoenstatits, nachgewiesen wurde. N. L. Bowen und E. Posnjak weisen darauf hin, daß die Existenz eines wasserfreien Amphibols nach neueren Anschauungen nicht möglich erscheint, da dem Wasser eine wesentliche Rolle im Gitteraufbau zukommt. Man könnte danach auch die Existenz der seinerzeit von E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement angegebenen und ebenfalls zur Amphibolgruppe gezählten  $\beta'$ - $\text{MgSiO}_3$ -Modifikation, als Hornblendeart bezeichnet, in Zweifel ziehen. Der direkte Beweis für oder gegen diese Vermutung, der durch eine Untersuchung der Originalpräparate geführt werden müßte, steht allerdings noch aus.

Die erste Untersuchung des gesamten binären Systems  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  wurde durch O. Anderson und N. L. Bowen (4) ausgeführt. In dem für uns in Betracht kommenden Bereich dieses Systems untersuchen diese Forscher das Schmelzverhalten des stabilen Magnesiummetasilikats, ohne die erwähnten instabilen Modifikationen weiter in den Bereich ihrer Betrachtung zu ziehen. Die wichtigste Feststellung von O. Anderson und N. L. Bowen ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß das  $\text{MgSiO}_3$  keinen wahren Schmelzpunkt besitzt, sondern bei  $1557^\circ$  inkongruent schmilzt und sich dabei in Forsterit und  $\text{SiO}_2$ -reiche Schmelze zersetzt.

## 2. Mineralchemische Reaktionen des Talks.

Unter den mineralogischen Arbeiten über die Erscheinungsformen des Magnesiummetasilikats, die nicht von Schmelzen der Oxydgemische, sondern von dem technisch wichtigsten Grundstoff, dem Talk,  $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ausgehen und sich mit der thermischen Zersetzung dieses Minerals befassen, ist als wichtigste Untersuchung die Arbeit von H. Haraldsen (6) zu nennen. Er erhitzt Proben eines Talkes von Malangen in Norwegen auf verschiedene Temperaturen und vergleicht die dabei erhaltenen kristallinen Produkte mit verschiedenen in Betracht kommenden natürlichen Mineralien, wie Enstatit, Klinoenstatit, Forsterit, Amphibol und Cristobalit. Im Gegensatz zu den amerikanischen Forschern benutzt H. Haraldsen zur Identifizierung seiner Proben nicht die mikroskopische, sondern die röntgenographische Methode. Die Präparate wurden gepulvert und nach dem Debye-Scherrer-Verfahren aufgenommen. Es wurde festgestellt, daß der bei  $1000^\circ$  geglühte Talk im wesentlichen aus einer neuen Kristallart besteht, die nicht mit einer der bekannten  $\text{MgSiO}_3$ -Modifikationen übereinstimmt. Bei stärkerem Glühen erhält sich diese Kristallart, während die bei der Zersetzung des Talks freigewordene Restkieselsäure als Cristobalit röntgenographisch nachweisbar wird. Auf chemischem Wege führt H. Haraldsen den

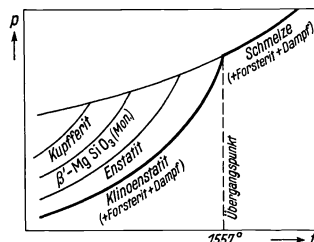


Bild 1. Schematisches Druck-Temperatur-Schaubild der vier Modifikationen  $\text{MgSiO}_3$  nach E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement.

Nachweis, daß es sich bei der neuen Kristallart um eine Verbindung der chemischen Zusammensetzung  $\text{MgSiO}_3$  handelt. Es ist dies in der Gesamtaufzählung der bisher dem  $\text{MgSiO}_3$  zugeschriebenen Modifikationen die sechste Kristallart. Zur Unterscheidung von den ausschließlich auf mikroskopischem Wege aufgefundenen Kristallformen insbesondere der amerikanischen Autoren soll die von H. Haraldsen erstmalig beschriebene Kristallart im folgenden als Protoenstatit<sup>1)</sup> bezeichnet werden. Es soll noch bemerkt werden, daß auch bei der Synthese aus den Oxyden nur diese neue Kristallart als einzige  $\text{MgSiO}_3$ -Form von H. Haraldsen aufgefunden worden ist. Die Frage, ob sie mit einer früher beschriebenen Modifikation identisch ist, blieb bei H. Haraldsen noch offen.

Im Gegensatz dazu fanden O. Krause und A. Leroux (7), daß beim Brennen von Göpfersgrüner Speckstein von  $900^\circ$  ab als kristalline Phase Klinoenstatit und von  $1100^\circ$  ab Cristobalit auftritt. Diese Feststellung wurde ebenfalls röntgenographisch an gepulverten Proben gemacht.

R. H. Ewell, E. N. Bunting und R. F. Geller (8) untersuchten die thermische Zersetzung des Talks auf mikroskopischem und röntgenographischem Wege. Sie fanden bei den bis  $1200^\circ$  erhitzten Proben die Bildung von Enstatit, während eine Erhitzung bei höherer Temperatur die Umwandlung des Enstatits in Klinoenstatit bewirkt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen H. Wilson und J. A. Pask (9) in einer neueren Arbeit auf mikroskopischem Wege.

Eine eingehende mikroskopische Studie des thermischen Talkzerfalls ist in letzter Zeit von M. Pulfrich (12) durchgeführt worden. Zwei Talksorten werden auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die jeweils entstandenen Kristallarten identifiziert. M. Pulfrich findet nach Erhitzen der Proben auf  $900$  und  $1000^\circ$  die  $\beta'$ -Modifikation von  $\text{MgSiO}_3$ , den Hornblende-Amphibol, und Glas; bei  $1200^\circ$  findet er die  $\beta'$ -Modifikation und Glas, daneben teilweise Forsterit, bei  $1400^\circ$  die  $\beta'$ -Modifikation, Enstatit und Glas. Bei synthetischen, bei  $1400^\circ$  aus den Oxyden mit 10% Kaolinzusatz gebrannten Massen findet M. Pulfrich Klinoenstatit und Glas bzw. Klinoenstatit, Enstatit und Glas; in technischen Steatitmassen Klinoenstatit und ebenfalls die  $\beta'$ -Modifikation, teilweise daneben Cristobalit.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschäftigt sich E. Thilo (11) mit dem thermischen Zerfall des Talkes. Mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigt er die Versuche von H. Haraldsen über die Bildung des Protoenstatits, den er auch aus  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und Forsterit synthetisch darstellen kann. Er versucht, Enstatit durch Erhitzen auf  $1200^\circ$  in Protoenstatit umzuwandeln, was aber nicht gelang; der Enstatit verwandelte sich vielmehr in Klinoenstatit. Dagegen verliefen die Versuche, Protoenstatit in Enstatit zu verwandeln, positiv. Unter Verwendung von 10%  $\text{LiF}$

<sup>1)</sup> Diese Modifikation wurde bisher im internen Gebrauch des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silikatforschung als  $\beta$ -Modifikation benannt [vgl. E. Albers-Schönberg (10)]. Da diese Bezeichnung aber Verwechslungen mit der  $\beta'$ -Modifikation von E. T. Allen und Mitarbeitern zulassen könnte, wurde sie im obigen Sinne abgeändert. Die von E. Thilo (11) kürzlich vorgeschlagene Bezeichnung „Metatalk“ ist unseres Erachtens in diesem Falle nicht angängig. Unter Metaverbindungen sind nach dem Vorgang von F. Rinne solche Gebilde zu verstehen, die nur als Pseudostruktur ihrer Muttersubstanz auftreten können. Der Vorgang der Bildung einer Metastruktur ist ein typisch topochemischer, also unter Erhaltung des Gitters verlaufender Vorgang. Dies trifft bei der von H. Haraldsen aufgefundenen Verbindung nicht zu. Es bestehen einerseits keine direkten strukturellen Beziehungen zum Talkgitter, während andererseits die Verbindung auch aus  $\text{MgO}$  und Quarz synthetisch dargestellt werden kann. Der Name Protoenstatit soll andeuten, daß die Bildung dieser Verbindung, wenigstens bei Reaktion im festen Zustand der Bildung von Klinoenstatit (Enstatit) immer vorausgeht.

als Mineralisator bildeten sich aus entwässertem Talk nach 4stündigem Erhitzen auf  $970^{\circ}$  ( $790^{\circ}$ ?) Kristalle, die von E. Thilo als Enstatit identifiziert wurden. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten bei einem vorgeglühten Talk mit wenig LiF, bei dem die Restkieselsäure entfernt war; desgleichen auch bei einem hochgeglühten Talk.

### 3. Keramisch-technische Arbeiten.

Außer den erwähnten mineralogisch-chemischen Arbeiten, die sich mit dem inneren Strukturaufbau der Magnesiummetasilikatmassen befassen, sind noch eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, die mehr die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Steatits behandeln mit dem Ziel, die Herstellung dieses Materials in keramischer und technischer Hinsicht zu beherrschen.

Von diesen Arbeiten sollen zwei besonders hervorgehoben werden, die in diesem Zusammenhang wichtig erscheinen. Die Arbeit von O. Krause und E. Jäkel (13) bringt eine sehr umfangreiche Zahlzusammenstellung über die wichtigsten Eigenschaften ausgewählter technischer Specksteinmassen in Abhängigkeit von Brenntemperatur, Brennzeit und Brennbedingungen. Ein ausländischer Speckstein mittleren Reinheitsgrades wurde allein oder mit Zusätzen von je 5, 10 und 15% Feldspat und Kaolin Brenntemperaturen von 1100, 1200, 1300 und  $1400^{\circ}$  ausgesetzt, und zwar in logarithmisch abgestuften Brennzeiten von 6, 60, 190, 600 und 6000 min. Bei diesen Massen wurde die Dichte, die Schwindung, die Wärmeausdehnung, die Druckfestigkeit, die Ritzhärte sowie die wahre und scheinbare Porosität untersucht. Der Verlauf der Eigenschaftsänderungen dieser Massen ist im allgemeinen in Übereinstimmung mit normalen keramischen Erfahrungen. Bei steigender Brennzeit und Brenntemperatur werden Festigkeit und Dichte bei einem keramischen Scherben bis zu einem gewissen Höchstwert ansteigen, um dann bei weiterer thermischer Behandlung etwas abzusinken, was in den meisten Fällen zwanglos auf ein zu starkes Wachstum der Kristalle und eine dadurch bewirkte Auflockerung des Gefüges zurückgeführt werden kann. Eine solche Dichte- und Festigkeitsabnahme wird auch von O. Krause und E. Jäkel bei Steatit beobachtet, aber in einem solchen Ausmaß, daß es nicht angängig erscheint, diese durch starke Kristallausbildung allein zu erklären. Schon bei Brenntemperaturen von  $1300^{\circ}$ , die noch im Bereich des normalen Steatitbrandes liegen, wurden starke Verminderungen der Druckfestigkeit und Dichte beobachtet, wenn die Prüfkörper länger als üblich gebrannt wurden. Bei  $1400^{\circ}$  aber sank die Festigkeit im Laufe von 100 Stunden sehr stark, bei einer Masse z. B. auf den zehnten Teil ihres normalen Anfangswertes. O. Krause und E. Jäkel vermuten als Ursache für diesen Festigkeitsabfall im Zusammenhang mit der gleichzeitigen starken Porositätsvermehrung eine Gasabgabe durch verdampfendes Alkali.

Von S. Nagai und Mitarbeitern (14) wurde eine Reihe von ostasiatischen Talken und Serpentinien auf ihre Brauchbarkeit zur Herstellung von Steatit untersucht. Die gemahlene Talk wurde unter hohem Druck zu Prüfkörpern gepreßt, an denen dann nach dem Brande Festigkeit, Porosität, Schwindung und spezifisches Gewicht gemessen wurde. Insbesondere hat S. Nagai auch den Einfluß von Zusätzen studiert, bei denen ein die Sinterung fördernder Einfluß vermutet werden konnte; es waren dies Magnesiumchlorid, Borsäure, Borax, ferner auch Kalk, Zinkoxyd, Tonerde und Kaolin. Wenn sich auch seine Proben nicht in einem völlig dicht gesinterten Zustand befanden, so kann man doch aus den Ergebnissen schließen, daß durch Tonerde und Kaolinzusatz brauchbare Festigkeiten im normalen Brand erwartet werden können.

Für die Beurteilung der sich beim Brand abspielenden Strukturveränderungen ist folgende Beobachtung S. Nagais besonders interessant: Einige aus reinem Talk und aus Talk mit Borax- und Borsäurezusätzen hergestellte, gebrannte Prüfstücke zeigten nach anfänglich normalem Verhalten im Laufe einer Beobachtungszeit von 3 Monaten eine spontane Festigkeitsverminderung, die einem völligen Zerfall gleichkam. S. Nagai vermutet, daß dieser Zerfall durch eine Einwirkung der Luftfeuchtigkeit und der Luftkohlenensäure auf das Magnesiummetasilikat und die Restkieselsäure bewirkt wird. Da er im Autoklaven bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Wasserdampfdruck diese Erscheinung beschleunigen konnte, wurde er in der Auffassung bestärkt, daß dieser Zerfall als eine Folge der Rückbildung des Talks aus den anhydrierten Bestandteilen aufzufassen ist. Die von S. Nagai als Ursache des Zerfalls seiner Versuchsmassen angenommene Einwirkung der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur erscheint sehr auffallend, wenn man bedenkt, daß z. B. der technische Steatitscherben als sehr resistent bekannt ist.

Aus der Gegenüberstellung der im vorstehenden erwähnten Arbeiten geht hervor, daß eine einheitliche Deutung der Vorgänge beim Brennen des Talks und der Konstitution des Steatitscherbens bisher nicht gegeben worden ist.

## B. Eigene Versuche über die Bildung der Kristallphasen.

### 1. Vorversuche.

Die eigenen Versuche waren zunächst ganz entsprechend den obenbeschriebenen mineralogisch-chemischen Arbeiten angelegt. Es wurden sowohl Oxydmischungen wie auch natürliche Talke verschiedenartiger Temperaturbehandlung unterworfen. Von den erhaltenen Proben wurden Dünnschliffe hergestellt; daneben wurden Pulverpräparate nach dem Debye-Scherrer-Verfahren röntgenographisch untersucht. Die meisten der gebrannten Proben lagen in einem derartig feinkristallinen Zustand vor, daß eine einwandfreie optische Identifizierung nicht möglich war. Die Röntgenuntersuchung ergab die bereits mehrfach bestätigte Zersetzung des Talks oberhalb 800° und die langsame Neubildung kristalliner Anteile. Nach den von H. Haraldsen (6) erstmalig angegebenen Debye-Scherrer-Bildern konnten diese Neubildungen als ein Gemisch von Klinoenstatit und Protoenstatit erkannt werden. Das Verhältnis der beiden kristallinen Phasen schwankte je nach der Herkunft des verwendeten Rohstoffs, ohne daß irgendwelche gesetzmäßigen Zusammenhänge mit dem Gefüge oder den Beimengungen ermittelt werden konnten. Wir versuchten nun, nach den Angaben von H. Haraldsen den Protoenstatit synthetisch herzustellen, jedoch ergab die Röntgenuntersuchung an den gepulverten Proben nie die von H. Haraldsen angegebene Kristallart in reiner Form, sondern stets mehr oder weniger mit Klinoenstatit vermengt. Nach Erörterung aller Umstände, die die Ausbildung kristalliner Phasen beeinflussen können, schien hier ein unlösbarer Widerspruch mit den Versuchsergebnissen von H. Haraldsen vorzuliegen. Diese Schwierigkeit war auch nicht durch ein Zurückgehen auf die früheren synthetischen Arbeiten zu beheben, da nach den dort gemachten Angaben immer andere Phasengemische zu erwarten waren, als wir sie gefunden hatten.

Den Anstoß zur Aufklärung aller Widersprüche erhielten wir durch die zufällige Beobachtung des spontanen Zerfalls einer Masse, der durchaus der Erscheinung entsprach, wie sie von S. Nagai (14) beschrieben wurde. Wir wurden hierdurch zu der

Vermutung geführt, daß in den gebrannten Steatitmassen eine labile Kristallart enthalten sein könnte, die einer spontanen Umwandlung bei Zimmertemperatur fähig ist. Damit war auch die Möglichkeit gegeben, daß diese Umwandlung in ihrem Ablauf durch mechanische Einwirkung von außen beschleunigt werden könnte.

Da eine solche mechanische Einwirkung sowohl beim Pulvern der Proben für die Röntgenaufnahme wie auch bei der Herstellung der mikroskopischen Dünnschliffe stattfindet, so mußte dadurch auch die Umwandlung solcher Proben herbeigeführt werden, bei denen ohne äußere Einwirkung keine Veränderung eintrat. Wenn auch Beispiele bekannt sind, wo unter dem Einfluß mechanischer Einwirkung eine Modifikationsänderung auftritt (z. B. Umwandlung des gelben  $\text{HgJ}_2$  in rotes  $\text{HgJ}_2$ , Entwässerung des Rubinglimmers in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), so war eine solche Erscheinung bei einem reaktionskinetisch so außerordentlich trägen System wie  $\text{MgSiO}_3$  doch sehr erstaunlich.

Um diese Vermutung zu bestätigen, mußte ein Prüfverfahren ausgearbeitet werden, das es erlaubte, die labile Kristallart zu untersuchen, ohne eine mechanische äußere Einwirkung auf die Probe auszuüben.

## 2. Entwicklung einer neuen Röntgenmethodik.

Die Möglichkeit war gegeben in der Anwendung des von J. C. M. Brentano (15) angegebenen röntgenographischen Fokussierungsverfahrens an ebenen polykristallinen Platten unter Benutzung einer früher von W. Büssem und K. Herrmann (16) mitgeteilten Konstruktion einer rotierenden Blende. Dieses Verfahren ist eine Abart des Debye-Scherrer-Verfahrens, wobei eine normale Debye-Scherrer-Kammer mit zylindrischem Film benutzt werden kann, die am Kammerumfang eine der Kammerachse parallele feine Schlitzblende besitzt. Das Präparat wird in Form ebener Schichten an der Drehachse so montiert, daß die freie Oberfläche der Schicht genau in der Zylinderachse des Filmzylinders liegt. Die Röntgenstrahlen fallen in Form eines Bündels von rechteckigem Querschnitt auf die Oberfläche der Probe auf; die an den Kristallen der Probe gestreuten Interferenzstrahlen werden für diejenigen Filmstellen fokussiert, für die die Präparatebene als Tangentialebene des Kreises durch Schlitzblende, Zylinderachse und Filmort wirksam ist. Der Ort, an dem die Interferenzstrahlen auf dem Film gerade fokussiert werden, wandert bei Drehung der Probe mit doppelter Winkelgeschwindigkeit. Man erhält deshalb Debye-Scherrer-Aufnahmen mit besonderer Linienschärfe, wenn man durch eine rotierende Schlitzblende doppelter Winkelgeschwindigkeit nur diejenigen Interferenzen auf den Film gelangen läßt, die die Fokussierungsbedingung gerade erfüllen. Das Verfahren hat neben großer Linienschärfe, Dispersion und Empfindlichkeit den Vorteil, daß infolge der großen gleichzeitig bestrahlten Fläche der Anteil eines einzelnen Kriställchens an einer Debye-Scherrer-Linie relativ kleiner ist als bei dem normalen Debye-Verfahren, wo die streuende Oberfläche viel geringer ist; die störende Wirkung größerer Kristalle, die sonst durch eine „Körnung“ der Linien auf dem Film die Ausmessung und den Intensitätsvergleich erschweren, wird hierdurch wesentlich herabgedrückt. Dies ermöglicht es, die für den Erfolg der weiteren Untersuchung wesentlichste Bedingung der Herstellung von Röntgenaufnahmen an ungelpulverten ebenen Flächen ohne weiteres zu erfüllen.

Das Brentano-Verfahren ermöglicht auch eine einfache und elegante Lösung der Aufgabe, einen mikroskopischen Dünnschliff direkt röntgenographisch zu untersuchen und auf diese Weise einen unmittelbaren Vergleich der mikroskopischen und



röntgenographischen Aussagen herbeizuführen. Gerade im Hinblick auf die sich widersprechenden mikroskopischen Angaben früherer Autoren erschien die Anwendung einer solchen Methode besonders fruchtbar.

### 3. Hauptversuchsreihe.

In der Brentano-Methode war also das geeignete Verfahren gewonnen worden, um eine einwandfreie Untersuchung der Proben durchführen zu können, ohne durch unkontrollierbare Veränderungen des Kristallgefüges zu falschen Schlußfolgerungen zu gelangen. Die Untersuchung, die nun in erfolgversprechender Weise weitergeführt werden konnte, war folgendermaßen angelegt:

Um den möglichen Einfluß des Ausgangsstoffs in bezug auf Kornaufbau und Wachstumsform sowie auch bezüglich der Verunreinigungen auf die Bildung der verschiedenen Kristallphasen festzustellen, wurden verschiedenartige Rohstoffe herangezogen. Für die Hauptversuche wurden ein mandschurischer Talk, rumänischer Talk und Göpfersgrüner Speckstein verwendet; daneben wurden noch zwei andere, relativ reine ostasiatische Talke, ein spanischer und zwei eisenhaltige canadische Talke und schließlich noch der von H. Haraldsen untersuchte Talk von Malangen (Norwegen)<sup>1)</sup> verarbeitet. Für die synthetischen Versuche verwendeten wir chemisch reines Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat, feingemahlene Dörentrupe Quarzsand und Kieselsäurehydrat (Präparat Kahlbaum, nach unserer Bestimmung 0,3% Alkali). Gebrannt wurden natürlich gewachsene Stücke und keramisch aufbereitete, d. h. also zu Platten gepreßte, gemahlene Massen (Preßdruck etwa 20 kg/cm<sup>2</sup>). Die Proben wurden größtenteils in elektrischen Silit- und Platin-Rhodium-Öfen, einige auch in einem Gasofen gebrannt. Die Platten wurden mit dem Ofen angeheizt und je nach dem Versuchszweck kurzzeitig oder über längere Zeiten im Ofen gehalten.

Von diesen Proben wurden für die optische Untersuchung Dünnschliffe angefertigt, für die Röntgenuntersuchung wurden die Stücke zum Teil gepulvert, oder aber es wurden für die Brentano-Aufnahmen die unversehrten Platten bzw. auch die Dünnschliffe herangezogen.

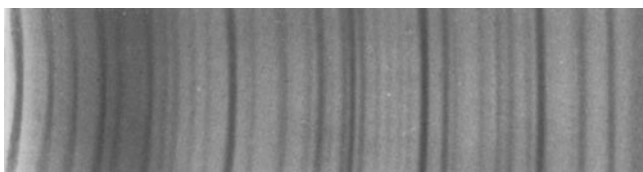
Die Pulveraufnahmen wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung in einer normalen Debye-Scherrer-Kammer von Durchmesser 57,3 mm gemacht, die Brentano-Aufnahmen in einer Schwenkkammer von doppeltem Durchmesser. Der Schwenkwinkel betrug meistens 30°.

Die Deutung der erhaltenen Röntgenaufnahmen geschah durch Vergleich mit den Beugungsbildern von synthetischen oder natürlichen Teststoffen, die nach eingehender Prüfung als einwandfrei erkannt worden waren. Im einzelnen waren dies: Quarz, Cristobalit, Forsterit, Klinoenstatit (vgl. Bild 2c und Zahlentafel 7, auf S. 88). Von natürlichen Vergleichsmineralien<sup>2)</sup> wurden benutzt: Enstatit von Bamle, Enstatit vom Winterberg (Radautal), Cordierit, Diopsid, Spodumen, Anthophyllit von Bamle und von Kongsberg, Hornblende von Malsje (Värmland), Strahlstein vom Zillertal. Auf sehr vielen unserer Röntgenaufnahmen, und zwar fast ausschließlich auf den Brentano-Aufnahmen an ungelpulverten Proben, erhielten wir ein sehr klares und relativ linien-

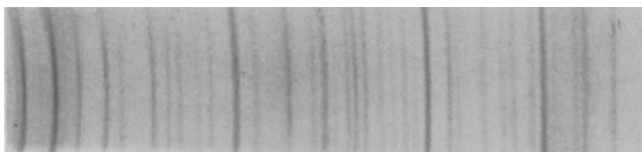
<sup>1)</sup> Für die freundliche Überlassung dieser Talkprobe sind wir Herrn Dr. Haakon Haraldsen zu großem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Bei der Auswahl der Mineralien sind wir durch die Herren Prof. Dr. F. Bernauer, Techn. Hochschule Berlin, und Prof. Dr. H. Seifert, Universität Berlin, unterstützt worden, wofür wir ihnen unseren besonderen Dank aussprechen wollen.

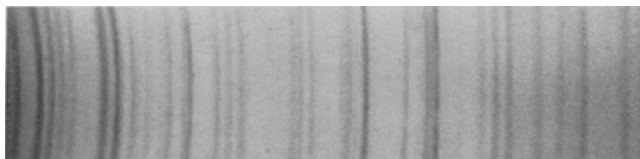
armes Beugungsbild (Bild 2a; Zahlentafel 6, auf S. 87), das mit keiner der oben genannten Vergleichsaufnahmen übereinstimmte. Der Vergleich dieser Aufnahme mit der von H. Haraldsen mitgeteilten Zahlentafel (S. 87) des von ihm entdeckten Metasilikats (Protoenstatit) zeigte uns, daß es sich bei unserer Substanz nur um diese Kristallart handeln konnte. Allerdings war keine völlige Übereinstimmung beider Aufnahmen vorhanden; die Aufnahme von H. Haraldsen enthielt einige Linien mehr als die



a) Protoenstatit aus Magnesiumoxyd und Quarz bei 1530° gebrannt. (Aufnahme 3182.)



b) Protoenstatit (Steatitsondermasse). (Aufnahme 3184.)



c) Klioenstatit (getemperte Steatitsondermasse). (Aufnahme 3224.)



d) Klioenstatit mit starker Textur. (Aufnahme 3235.)

Bild 2a ··· d. Brentano-Röntgenbilder von Protoenstatit und Klioenstatit mit  $\text{CuK}\alpha$ .  
Kammerdurchmesser 114 mm, Vergrößerung 2:1.

unsrige, die sich aber zwanglos als charakteristische Linien des Klioenstatits deuten ließen. Es muß also angenommen werden, daß die Haraldsenske Probe schon gewisse Beimengungen von Klioenstatit enthielt. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme möchten wir darin sehen, daß 1. die Brentano-Aufnahme unserer ungelulverten Probe von beiden die linienärmere war, und 2. sich die Haraldsenske Aufnahme durch Pulverung unserer Proben ohne weiteres reproduzieren ließ. Wir haben auch Brentano-Aufnahmen innerer, beliebig gelegener Bruchflächen gemacht, um dem Einwand zu begegnen, daß unser Bild durch Textureinflüsse verfälscht sein könnte.

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in den Zahlentafeln 1 · · · 5 (S. 84 ff.) zusammengestellt. Die einzelnen Spalten enthalten zunächst die Angabe des Stoffes, die Brenntemperatur, die ungefähre Brennzeit und das Ergebnis der Röntgenaufnahmen, das für die gepulverten Proben aus normalen Debye-Scherrer-Aufnahmen, für die ungepulverten Proben und die Dünnschliffe aus Brentano-Aufnahmen gewonnen wurde.

Bei Betrachtung der beiden letzten Spalten fällt auf, daß bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen an den gepulverten Proben überwiegend Klinkenstatit beobachtet wird, während bei den ungepulverten Proben nach dem Brentano-Verfahren sehr häufig ausschließlich Protoenstatit gefunden wird. Besonders auffällig ist es insbesondere, daß an einem und demselben Stück die beiden Methoden verschiedene Ergebnisse zeitigen. Wenn man also, wie wir es anfangs auch getan haben, nur mit dem Debye-Scherrer-Verfahren arbeitet, wobei die labile Kristallart durch die Pulverung zerstört wird, so muß man zwangsläufig zu falschen Vorstellungen über die sich bildenden Phasen gelangen. In welchem Maße die Pulverung die Untersuchungsergebnisse fälschen kann, soll weiter unten noch besprochen werden.

Das Ergebnis aller Versuche läßt sich etwa folgendermaßen zusammenfassen: Betrachten wir zunächst die Entwässerung und Umbildung des Talkes (Zahlentafel 1, auf S. 84), so ist in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten oberhalb 800° in Abhängigkeit von der Brennzeit die Zerstörung des Talkgitters und seine gleichzeitige Umwandlung in eine neue kristalline Phase zu verzeichnen. Diese neue Phase kann mit Sicherheit als Protoenstatit festgestellt werden. Dieser Vorgang wurde bei allen Talken beobachtet; ein Einfluß der verschiedenen Herkunft konnte nicht festgestellt werden. Bei Verschärfung der Brennbedingungen durch Temperaturerhöhung und Brennzeitverlängerung wächst die Korngröße der neuen Phase und erreicht schließlich diejenige Größe, die mit Sicherheit von einer normalen Pulverung erfaßt wird. Je höher also eine Probe gebrannt ist, d. h. also, je besser sie kristallisiert ist, desto mehr Protoenstatit wird bei der Pulverung in Klinkenstatit umgewandelt, wobei zu bemerken ist, daß nach unseren Erfahrungen ohne Anwendung von Mineralisatoren eine gute Durchkristallisation in diesem Sinne bei Brennzeiten von 1 h erst oberhalb 1400° erreicht wird. Hierbei spielen selbstverständlich die natürlichen Verunreinigungen der Talken durch ihre Mineralisatorwirkung oder durch die Bildung von Sinterschmelzen eine gewisse Rolle. Zum Beispiel wurden in drei bei 1430° gebrannten Proben aus rumänischem, Göpfersgrüner und chinesischem Talk bzw. Speckstein durch eine etwa 8-stündige Pulverung in der automatischen Achatmühle mehr oder weniger Protoenstatit in Klinkenstatit umgewandelt, und zwar war bei dem rumänischen Talk und dem Göpfersgrüner Speckstein weitaus der größte Teil umgewandelt, während die aus dem reineren chinesischen Talk hergestellte Pulverprobe noch größere Mengen Protoenstatit enthielt.

Bei unserer zweiten Versuchsreihe, bei der wir von Magnesiumoxyd und Quarz ausgegangen sind (Zahlentafel 2, auf S. 85), ist der Reaktionsverlauf ein anderer, indem zuerst in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. Jander und J. Wührer (17) Forsterit gebildet wird. Die Forsteritbildung ist bei Reaktionszeiten von 1 h erst merklich oberhalb 1200°; oberhalb 1400° tritt daneben auch Protoenstatit auf. Bei den wesentlich längeren Reaktionszeiten von W. Jander und J. Wührer ist die  $\text{MgSiO}_3$ -Bildung schon früher zu verzeichnen, z. B. bildet sich bei 1170° in 100 h schon 58 %  $\text{MgSiO}_3$ . In der angeführten Arbeit ist es offen gelassen, welche  $\text{MgSiO}_3$ -

Modifikation vorliegt; nach der wiedergegebenen Strichzeichnung der Debye-Scherrer-Aufnahme scheint im Pulver in der Hauptsache Protoenstatit neben Klinoenstatit vorgelegen zu haben. Man kann aus unseren Versuchen schließen, daß der Klinoenstatit in der Probe von W. Jander und J. Wuhler erst durch die Pulverung erzeugt worden ist.

Bei Proben, die kurzzeitig über  $1500^{\circ}$  gebrannt worden sind, liegt der Protoenstatit rein vor (Bild 2a, auf S. 67). Bemerkenswert ist bei dieser Versuchsreihe, daß die Umwandlung des Protoenstatits in Klinoenstatit durch Pulverung fast quantitativ erfolgte. Ein Präparat, das über den inkongruenten Schmelzpunkt des  $\text{MgSiO}_3$  erhitzt worden war, bestand aus kieselssäurereichem Glas und Forsterit.

Wurde statt Quarz  $\text{SiO}_2$ -Hydrat verwendet, so verliefen alle Reaktionen schneller. Eine Probe aus  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$ -Hydrat, die kurzzeitig bei  $1530^{\circ}$  gebrannt worden war, zeigte in der Brentano-Aufnahme neben den Linien des Protoenstatits bereits die Linien des Klinoenstatits, während die gleichzeitig gebrannte Probe aus Magnesiumoxyd und Quarz nur aus Protoenstatit bestand. Die höhere Reaktionsfähigkeit ist dem größeren Dispersitätsgrad und dem geringen Alkaligehalt der verwendeten Kieselsäure zuzuschreiben.

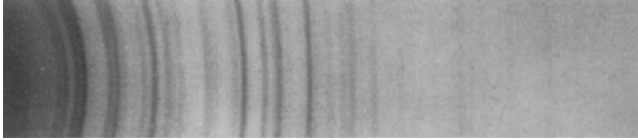
In der dritten Versuchsreihe (Zahlentafel 3, auf S. 85) wurden Magnesiumoxyd und Quarz bzw. Kieselsäurehydrat mit einigen Zusätzen von bekannter Mineralisatorwirkung gebrannt. Es wurden Lithiumoxyd, Flußspat, Borsäure und Borax benutzt. Die Wirkung dieser Mineralisatoren war die erwartete: Bei gleicher Brennzeit wurde der Reaktionsbeginn schon bei viel früheren Temperaturen erreicht bzw. bei gleichen Temperaturen die Reaktion in viel kürzeren Zeiten zum Ablauf gebracht. Bemerkenswert ist hierbei, daß der Protoenstatit schon in relativ kurzen Reaktionszeiten in Klinoenstatit übergeführt werden kann. Zum Beispiel wurde in Proben von Magnesiumoxyd und Quarz mit 0,5 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , die kurzzeitig auf  $1530^{\circ}$  gebrannt worden waren, in unepulvertem Zustande nach dem Brentano-Verfahren reiner Klinoenstatit gefunden, während bei gleichzeitig gebrannten Proben von Magnesiumoxyd und Quarz ohne Lithiumoxyd das reine Protoenstatitbild erhalten, dagegen bei entsprechenden Proben aus Magnesiumoxyd und Kieselsäurehydrat eine Überlagerung der Beugungsbilder von Protoenstatit und Klinoenstatit beobachtet wurde.

Die Zahlentafel 4 (S. 86) zeigt Versuche der Wirkung von Zusätzen auf Talk. Entsprechend der Versuchsreihe 3 an synthetischen Massen wurde zunächst die Wirkung der Borsäure untersucht, die sich auch hier als ein ziemlich kräftiger Mineralisator zeigte; ebenso wie bei den synthetischen Massen konnte ebenfalls hier die Umbildung des Protoenstatits zum Klinoenstatit, besonders bei höheren Temperaturen, schon im Ofen eingeleitet werden.

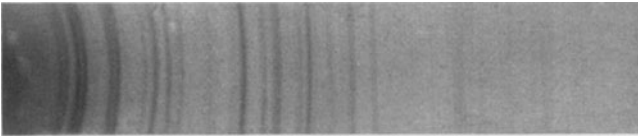
Neue Gesichtspunkte über die Wirkung von Zusätzen, die über die reine Mineralisatorwirkung hinaus einen modifikationsbestimmenden Einfluß ausüben, wurden bei Verwendung von Kalkspat beobachtet. Es zeigte sich nämlich, daß Versuchsmassen aus chinesischem Talk schon mit relativ geringen Kalkspatgehalten von etwa 7 %  $\text{CaCO}_3$  nach kurzzeitigem Brand bei  $1360^{\circ}$  in einem Gitter vom Klinoenstatittyp kristallisieren<sup>1)</sup>. Mit steigenden Kalkzusätzen sind im Röntgendiagramm Linienverschiebungen und Intensitätsänderungen zu bemerken, die schließlich bei den höchsten angewandten Kalkanteilen zu einer Annäherung des Bildes an das des Diopsids

<sup>1)</sup> Herrn Dr. H. J. Reusch von der Porzellanfabrik Neuhaus sprechen wir unseren besonderen Dank für die Bereitstellung zahlreicher Versuchsmassen aus.

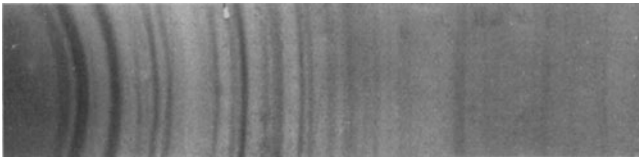
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  führen. Wir müssen also schließen, daß der Kalk mit Teilen der Restkieselsäure sich in das Klinoenstatitgitter einlagert, so daß hier Glieder der auch aus mineralogischen Arbeiten bekannten Mischkristallreihe Klinoenstatit-Diopsid entstehen (Bild 3a ··· d). Eine Mischreihe vom Typ des Protoenstatits ist offenbar nicht existenzfähig; der Kalk vermag also mit dem  $\text{MgSiO}_3$  nur unter Bildung eines Gitters vom Klinoenstatittyp zu reagieren. Bei Zusätzen unter 4%  $\text{CaCO}_3$  wurden bei den



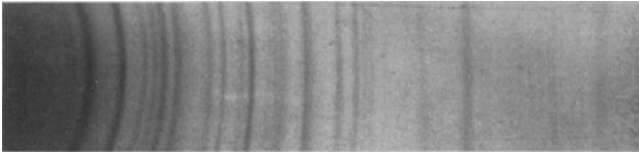
a) Klinoenstatit. (Aufnahme 1199.)



b) Speckstein mit 7% Kalkspat gebrannt (1360°). (Aufnahme 2998.)



c) Speckstein mit 15% Kalkspat gebrannt (1360°). (Aufnahme 3000.)



d) Diopsid. (Aufnahme 1208.)

Bild 3a ··· d. Debye-Scherrer-Röntgenbilder der Klinoenstatit-Diopsid-Mischreihe,  $\text{CuK}\alpha$ .  
Kammerdurchmesser 57,3 mm, Vergrößerung 2 : 1.

angewandten Temperaturen noch beide Modifikationen beobachtet. Enthalten diese Massen noch weitere Zusätze, wie z. B. Ton, so sind größere Kalkmengen erforderlich, um das Klinoenstatitgitter zu erzwingen, da dann ein Teil des Kalkes für die Bildung von Schmelzen bzw. weiterer Verbindungen in Anspruch genommen wird (vgl. S. 80).

In der Zahlentafel 5 (S. 86) sind die Ergebnisse der Untersuchungen an technischen Steatitmassen dargestellt. Es geht daraus hervor, daß in allen normal gebrannten Steatitsondermassen das Magnesiummetasilikat als Protoenstatit vorliegt (Bild 2b, auf S. 67). Durch langes Tempern bei genügend hohen Temperaturen (1300°) wird schon im Stück die Umwandlung in Klinoenstatit bewirkt (vgl. Zahlentafel 5, auf S. 87 Nr. 3224, und Bild 2c, auf S. 67). Durch intensives Pulvern (10 ··· 20 h) kann der

Protoenstatit ebenfalls größtenteils in Klintoenstatit übergeführt werden. Eine ähnliche Wirkung hat der Schleifvorgang bei der Anfertigung eines Dünnschliffs.

An den auf Strangpressen gezogenen Proben wurde häufig eine Textur des Protoenstatits und des sekundären Klintoenstatits beobachtet. Auf diese Erscheinung, die für den Umwandlungsmechanismus und für die mechanischen Eigenschaften des Scherbens wichtig ist, kann hier nicht näher eingegangen werden.

#### 4. Der Zerfall des instabilen Magnesiummetasilikats.

Die eindrucksvollste Erscheinung, die an gewissen gebrannten Magnesiummetasilikatmassen beobachtet werden kann, ist ihr spontaner Zerfall, der von einem jähen Abfall der hohen Festigkeitswerte begleitet wird.

Im folgenden soll an einigen Einzelfällen dieser Vorgang näher erläutert werden. Zum erstenmal beobachteten wir einen Zerfall an einem Präparat, das in Form einer dünnen gepreßten Platte aus Magnesiumoxyd und Quarz bei kurzzeitigem Brennen oberhalb 1500° hergestellt worden war. Unmittelbar nach dem Brand war die Probe fest mit einer glatten Oberfläche. Einen Tag später begannen die Randteile sich kreisförmig abzulösen; die abgelösten Teile waren im Gegensatz zu dem noch festen Kern der Platte mürbe und leicht zerreibbar. Die Röntgenaufnahmen zeigten, daß mit diesem Zerfall die Umwandlung des Protoenstatits in den Klintoenstatit parallel gegangen war.

Im Anschluß an die Veröffentlichung von S. Nagai (14), der auch Zerfallserscheinungen beobachtet hatte, stellten wir die von ihm beschriebenen Massen mit Borax und Borsäurezusatz her und konnten hieran die gleiche Beobachtung machen. Durch Brentano-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß der unversehrte Scherben unmittelbar nach dem Brand aus Protoenstatit bestand. Nach kurzer Zeit aber war er in kleine Stücke zerfallen. Um festzustellen, wie weit die Umwandlung in diesen äußerlich schon zerfallenen Teilen fortgeschritten war, wurden die Reste vorsichtig gesiebt, ohne starken Druck oder größere Reibung auszuüben, und in feinen Röhren nach dem Debye-Scherrer-Verfahren röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich, daß die instabile Kristallart noch zum großen Teil erhalten war. Man kann daraus schließen, daß schon die Umwandlung eines Teils der Kristallite genügt, um das Gefüge zu zerstören.

Ein anderes Präparat aus Magnesiumoxyd und Quarz ohne Borsäurezusatz, das 4 Jahre lang gelegen hatte und dabei völlig zerfallen war, wurde unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln untersucht; es bestand zum weitaus größten Teil aus Klintoenstatit.

S. Nagai hat für den Zerfall eine Erklärung gegeben, indem er eine Hydratisierung durch die Feuchtigkeit der Luft dafür verantwortlich macht. Wir können uns seiner Auffassung nicht anschließen, zumal die Zeitdauer bis zum Auftreten der Zerfallserscheinungen manchmal derartig kurz ist, daß eine Hydratisierung durch Luftfeuchtigkeit unmöglich in Betracht kommen kann. Dazu ergibt die Röntgenaufnahme des zerfallenen Präparates ausschließlich die Linien des Klintoenstatits als Neubildung, so daß man die beobachteten Erscheinungen nur mit der Umwandlung in Klintoenstatit erklären kann.

Auch bei gebrannten Talkstücken konnten wir Zerfallserscheinungen feststellen. Die Geschwindigkeit des Zerfalls war außerordentlich verschieden. In einem Fall war schon nach wenigen Tagen ein sehr starkes Nachlassen der Festigkeit zu bemerken, während an einem anderen Stück die Zerstörung erst nach 4 Jahren eintrat. Die

Erscheinung war bei dem letzteren Stück insofern bemerkenswert, als eine unversehrte Außenschicht von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Dicke das brüchige Innere verdeckte. Nach der Brentano-Aufnahme bestand die anscheinend etwas verglaste Außenschicht aus Protoenstatit, während das Innere sich als Klinoenstatit erwies (Bild 4).

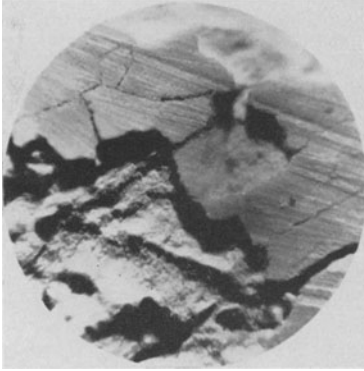


Bild 4. Gebrannter Talk, innen durch Umwandlung zerstört. (Im Bild links unten.)

Als Gegenstück hierzu fanden wir, daß die unversehrte Oberfläche einer Talkprobe, die bis an den Schmelzpunkt erhitzt worden war, ausschließlich aus Klinoenstatit bestand. Wahrscheinlich war diese Fläche, die auf Platinblech gelegen hatte, stärker erhitzt worden als das Innere der Probe. Sie zeigte im Röntgenbild (Bild 2d, auf S. 67) eine sehr starke Textur, die sich dadurch erklären ließ, daß alle Klinoenstatitkristalle mit derselben Fläche aufkristallisiert waren. Der innere Teil der Probe war völlig zerfallen und bestand aus einem Gemisch von Klinoenstatit und Protoenstatit.

Aus unseren Beobachtungen mußten wir schließen, daß der spontane Zerfall des Protoenstatits von drei Faktoren abhängig ist. Der erste Faktor ist die Korngröße, insofern mit ihrem Wachsen die Umwandlung wahrscheinlicher wird und schneller abläuft.

Der zweite Faktor, der beim Zerfall mitbestimmend wirkt, ist der Einfluß der die Kristallite umhüllenden Glasphase, die dann vorliegt, wenn den Talkmassen glasbildende Oxyde zugesetzt werden. Es ist verständlich, daß eine Kristallumwandlung, insofern sie von einer Volumenänderung begleitet ist, durch eine starre Glashülle verhindert werden kann.

Schließlich scheint auch die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluß auf den Zerfall der Proben zu haben. Wir konnten feststellen, daß eine in Luft abgeschreckte Talkprobe schon Zerfallerscheinungen zeigte, als ein gekühltes Stück derselben Probe noch unversehrt war.

Nach Klarstellung der Umstände, die den spontanen Zerfall begünstigen oder verhindern, kann man fragen, wodurch die technischen Steatitmassen, deren Scherben ja auch zum großen Teil aus instabilem Protoenstatit besteht, vor dem Zerfall geschützt werden. Zunächst sind es die relativ niederen Brenntemperaturen, deren Höchstwerte im keramischen Ofen nur kurze Zeit gehalten werden, so daß die entstandenen Kristallite in ihrer Ausdehnung beschränkt bleiben müssen. Sodann wirken die aus keramischen Gründen zugesetzten Sinterungsmittel stark glasbildend und erzeugen um jedes Korn eine schützende Hülle. Schließlich werden auch durch die langsame Abkühlung des keramischen Ofens mechanische Spannungen vermieden, die sonst eine Auslösung der Umwandlung hervorrufen könnten.

Es zeigt sich also, daß die üblichen Bedingungen zur Herstellung guter Steatitmassen so gewählt sind, daß nach jedem der drei in Betracht kommenden Faktoren die Zerfallswahrscheinlichkeit soweit als möglich herabgedrückt ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Obwohl nach unserer Erfahrung die genannten Faktoren zur Erklärung des Ablaufs der Umwandlung genügen, halten wir es für möglich, daß darüber hinaus noch spezifische Einflüsse bestimmter Zusätze vorhanden sein können.

Werden dagegen technische Massen einer abnormen Temperatureinwirkung unterworfen, d. h. zum Beispiel bei hohen Temperaturen lange Zeit gebrannt, so wird man damit rechnen müssen, daß eine Teilumwandlung eingeleitet wird und die Werte der mechanischen Festigkeit solcher Massen stark absinken. Wir halten es nicht für erwiesen, aber für denkbar, daß die von O. Krause und E. Jäkel (13) beobachteten und oben schon besprochenen Erscheinungen des starken Festigkeitsabfalls bei überbrannten Massen darauf zurückzuführen sind.

In ähnlicher Weise wie die technischen Massen werden naturgemäß auch solche gebrannten Specksteine oder Talke vor dem Zerfall bewahrt, die zwar ohne Zusätze gebrannt werden, bei denen aber die natürlichen Verunreinigungen die Rolle der glasbildenden Oxyde übernehmen. Beispielsweise wurden bei normal gebrannten Göpfersgrüner Specksteinstücken, die schon durch ihre Färbung den starken Eisengehalt erkennen ließen, keine Zerfallserscheinungen beobachtet.

##### 5. Zusammenfassende Betrachtungen zur Stabilität der Kristallphasen des Magnesiummetasilikats.

Beim Vergleich unserer Beobachtungen über das Auftreten der verschiedenen Formen des Magnesiummetasilikats mit den Angaben früherer Arbeiten muß es auffallen, daß auch nach Klärung der Protoenstatitumwandlung noch gewisse Widersprüche bestehen, die insbesondere die Feststellung von Enstatit betreffen. Wenn man also unter Benutzung früherer Beobachtungen und unter Heranziehung der eigenen Versuche ein möglichst widerspruchsfreies Gesamtbild von den Existenzbedingungen des Magnesiummetasilikats entwerfen will, muß man gleichzeitig die Beweiskraft der zur Unterscheidung der einzelnen Phasen angewandten Verfahren erörtern.

Von den durch die amerikanischen Forscher ursprünglich aufgestellten Modifikationen des Magnesiummetasilikats sind heute noch zwei, der Klinoenstatit und der Enstatit, zu besprechen, wenn man nach dem Vorgang von N. L. Bowen und E. Posnjak (5) die Existenz des  $\beta'$ -MgSiO<sub>3</sub>-Amphibols in anhydriischer Form als unmöglich ansieht. Daneben besteht einwandfrei der Protoenstatit als selbständige, aber instabile Kristallform.

Es sollen zunächst die Stabilitätsbeziehungen zwischen Klinoenstatit und Enstatit erörtert werden.

**a) Enstatit-Klinoenstatit.** Die Feststellungen über das Auftreten von Klinoenstatit oder Enstatit sind in den früheren Arbeiten zumeist auf Grund mikroskopischer Untersuchungen gemacht worden. Da die Brechungsindizes beider Modifikationen sehr ähnlich sind, wird im allgemeinen die Zwillinglamellierung des Klinoenstatits und seine Auslösungsschiefe ( $22^\circ$ ) gegen die Spur der Zwillingsebene (100) als Unterscheidungsmerkmal benutzt. Gerade auslöschende, unverwilligte Kristalle werden als Enstatit, schief auslöschende, verzwilligte Kristalle als Klinoenstatit erklärt.

Beim Studium der Arbeiten, die nicht nur das Endergebnis der mikroskopischen Untersuchung mitteilen, sondern auch im einzelnen den Befund beschreiben [z. B. Ebelmen (18), F. Fouqué und M. Lévy (19), W. Wahl (20), C. Döltner (21)], fällt es auf, daß nicht nur häufig Verwachsungen von gerade auslöschenden und schief auslöschenden Kristallen gefunden werden, sondern an Zwillinglamellen von monoklinen Aggregaten auch wechselnde niedrige Auslösungsschiefen von  $9$  bis  $13^\circ$  mitgeteilt werden, die mit der für Klinoenstatit kennzeichnenden Auslösungsschiefe von  $22^\circ$  selbst bei Mittelung über alle möglichen Schnittlagen unvereinbar scheinen.



Bei unseren Versuchen fanden wir an Dünnschliffen, die nach der Brentano-Aufnahme dem Klinoenstatit entsprachen, folgendes Bild: Ein Teil der Kristalle war einheitlich gerade auslöschend, ein anderer Teil verzwilligt mit zum Teil unsymmetrischen niedrigen Auslöschungsschiefen von 5 bis 14°.

Eine Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten könnte man in der von F. Zambonini (22) gegebenen Hypothese der Polysymmetrie sehen. Nach ihm sind Enstatit und Klinoenstatit in Wirklichkeit keine verschiedenen Modifikationen, sondern der rhombische Enstatit ist als ein Aggregat submikroskopischer Zwillingslamellen von Klinoenstatit anzusehen. Die wechselnde Auslöschungsschiefe der beobachteten Kristalle kann auf dieser Grundlage ihre Erklärung finden, wenn man annimmt, daß das Verhältnis der Mikrozwillingslamellen beider Arten wechselt und dadurch eine beliebige Auslöschungsschiefe von 0° bis zum Höchstbetrag von 22 bzw. 28° hervorgerufen werden kann.

Bei dieser Sachlage kann unseres Erachtens der mikroskopische Befund nur zur Feststellung von Klinoenstatit (Enstatit) gegenüber anderen Kristallarten, nicht aber zur Unterscheidung zwischen Enstatit und Klinoenstatit herangezogen werden. Die Auffindung gerade auslöschender Kristalle läßt immer die Möglichkeit zu, daß diese in Wirklichkeit ein Aggregat von submikroskopischen, schief auslöschenden Zwillingslamellen sind.

Auch die Möglichkeit der röntgenographischen Unterscheidung ist noch nicht sichergestellt. Das Debye-Scherrer-Bugungsbild des Klinoenstatits darf als einwandfrei bekannt gelten. Dagegen kann man Zweifel hegen, ob die von H. Haraldsen, E. Thilo und auch von uns an natürlichen Vergleichsmineralien gewonnenen Debye-Scherrer-Aufnahmen von Enstatit wirklich dem reinen  $\text{MgSiO}_3$ -Enstatit entsprechen. Die natürlichen Enstatite enthalten mehr oder weniger Eisen; sie entsprechen den Anfangsgliedern der isomorphen Mischkristallreihe Enstatit-Bronzit-Hypersthen. Der Enstatit von Bamle ist zwar relativ eisenfrei, dafür ist er aber schon merklich zersetzt. Wir halten es für denkbar, daß die im Debye-Scherrer-Bild gefundenen geringfügigen Unterschiede gegenüber dem reinen Klinoenstatit auf die Eiseneinlagerung und auf die teilweise Zersetzung zurückgeführt werden können.

Die mit den feineren röntgenographischen Methoden an Einkristallen gewonnenen Ergebnisse haben bisher nur so weit geführt, daß sie die Möglichkeit der Zamboninischen Auffassung durchaus bestätigen, eine endgültige Entscheidung aber noch nicht herbeiführen. Dieser Mangel ist letztlich wieder im Fehlen sauberer einkristalliner Vergleichskörper sowohl von Klinoenstatit wie von Enstatit begründet. Die Strukturuntersuchungen sind auf der einen Seite an Hypersthen als dem Vertreter der  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -Mischreihe, auf der anderen Seite an dem monoklinen Diopsid als dem Vertreter der kalkhaltigen monoklinen Pyroxene ausgeführt worden. Die Arbeiten von B. Gossner und F. Mussnug (24) und insbesondere von B. E. Warren und D. I. Modell (23) ergaben, daß die Elementarzelle von Enstatit (= Hypersthen) zu der von Klinoenstatit (= Diopsid) in dem Verhältnis stehen, wie es durch das Bild 5a, b, d wiedergegeben ist. Hypersthen:  $a = 18,2$ ,  $b = 8,86$ ,  $c = 5,20$  Å; Raumgruppe  $V_h^{15}$ . Diopsid:  $a = 9,71$ ,  $b = 8,89$ ,  $c = 5,24$  Å;  $\beta = 74^\circ 10'$ ; Raumgruppe  $C_{2h}^6$ . Formal ist also die Elementarzelle des Enstatits (Hypersthen) aus der des Klinoenstatits (Diopsid) dadurch zu erhalten, daß man die Klinoenstatitzelle an der Fläche (100) spiegelt und sie gleichzeitig um  $b/2$  (senkrecht zur Zeichenebene des Bildes) verschiebt. Von T. Ito (26) ist später der Mechanismus dieser Elementarverzwilligung auch

intensitätsmäßig näher untersucht worden. Im Sinne der Hypothese von F. Zambonini warf er die Frage auf, ob der Enstatit vielleicht nicht als „regelmäßige“ Elementarverzwilligung (Bild 5a, b, d), sondern als eine unregelmäßige „statistische“ Verzwilligung, d. h. Aneinanderlagerung ungleich dicker monokliner Elementarzellenpakete (Bild 5c, e) zu betrachten sei. Die von ihm gefundenen Auslöschungsgesetzmäßigkeiten lassen beide Möglichkeiten zu.

Sowie man von der bisher betrachteten und durchaus gesicherten Struktur analogie zu einem exakten geometrischen Vergleich beider Gitter übergeht, kompliziert sich die Fragestellung noch weiter, indem neue Möglichkeiten auftauchen, zwischen denen erst bei genauer geometrischer Vermessung entschieden werden kann.

Diese Möglichkeiten sind:

1. Die Elementarzelle von Enstatit ist zwar strukturell analog, aber geometrisch verschieden von zwei elementarverzwilligten monoklinen Klingenstatitzellen (Bild 5a). Es besteht ein klar erkennbarer Unterschied der Bildungswärmen beider Formen.

2. a) Die Elementarzelle von Enstatit ist nicht nur genau strukturell analog, sondern auch genau geometrisch übereinstimmend mit zwei elementarverzwilligten monoklinen Elementarzellen (Bild 5b). Die Bildungswärme beider Formen ist fast gleich groß.

b) Eine rhombische Elementarzelle von der Größe des „Enstatits“ existiert in Wirklichkeit nicht. „Enstatit“ ist ein Aggregat von submikroskopischen Zwillinglamellen des Klingenstatits im Sinne von F. Zambonini. Ein Unterschied der Bildungswärmen von „Enstatit“ und Klingenstatit besteht nicht (Bild 5c).

3. a) Wie 2a, darüber hinaus besteht die Bedingung, daß sich dem monoklinen Gitter des Klingenstatits ein rhombisches Bravaisgitter von der Größe des rhombischen Enstatitgitters zuordnen läßt. Es muß dann die Bedingung gelten:  $\cos\beta = c/2 : a$  ( $\beta$  = monokliner Achsenwinkel) (Bild 5d).

b) Wie 2b, darüber hinaus besteht wie bei 3a die Bedingung  $\cos\beta = c/2 : a$  (Bild 5e).

Im ersten Fall müßte man von zwei unterscheidbaren Modifikationen Enstatit und Klingenstatit sprechen. In den Fällen 2a und 3a muß man ebenfalls wegen der möglichen geringen Energiedifferenzen und der tatsächlichen Symmetrieveriedenheit auch zwei verschiedene Modifikationen unterscheiden. Dagegen hätte man in den Fällen 2b und 3b nur eine einzige Modifikation, den Klingenstatit. Der Enstatit

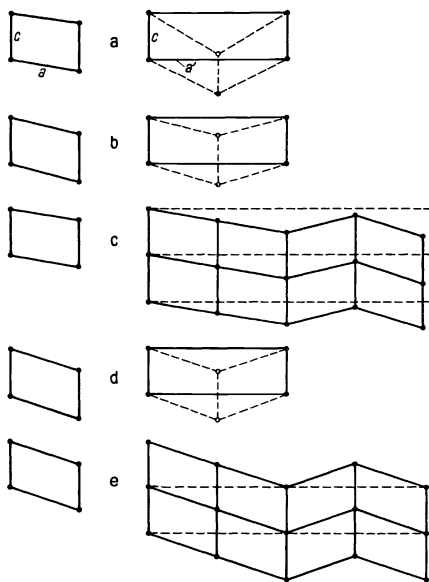


Bild 5. Beziehungen zwischen den Elementarzellen von Klingenstatit (links) und Enstatit (rechts); (010)-Ebene.

wäre zu streichen, da er nur durch die Unzulänglichkeit der Untersuchungsverfahren vorgetäuscht wird.

Wie kann experimentell zwischen diesen Möglichkeiten entschieden werden? Röntgenographisch kann das Vorliegen der ersten Alternative dadurch festgestellt werden, daß durch Einkristall- oder Pulveraufnahmen eindeutig feststellbare Unterschiede zwischen  $\text{MgSiO}_3$ -Enstatit bzw. Klinkoenstatit gefunden werden. Fällt die Prüfung negativ aus, d. h. findet man keinen Unterschied, so kann durch eine Drehkristallaufnahme um [100] eines Klinkoenstatits generell zwischen den Fällen 2 und 3 unterschieden werden; hat reiner Klinkoenstatit keine Identitätsperiode senkrecht zu seiner  $a$ -Fläche, so sind die Fälle 3 damit ausgeschlossen. Würde nun durch eine Drehkristallaufnahme eines „Enstatits“ in der Richtung [100] noch festgestellt werden, daß er keine Identitätsperiode in der Größenordnung von 18 Å besitzt, so wäre Fall 2b für diesen einen Kristall bewiesen; findet man dagegen eine Identität, so ist damit Fall 2a, d. h. die Existenz des wahren Enstatits, sichergestellt. Ergibt dagegen die Drehkristallaufnahme um [100] von Klinkoenstatit schon eine Identität in dieser Richtung, so sind die Fälle 3a und 3b gegeben. Eine Unterscheidung zwischen diesen scheint aber unmöglich.

Wir haben die verschiedenen Möglichkeiten der Strukturbeziehungen zwischen Enstatit und Klinkoenstatit und die notwendigen Versuche zu einer Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten so ausführlich dargestellt, weil wir zeigen wollten, wie problematisch die Unterscheidung zwischen Enstatit und Klinkoenstatit in Wirklichkeit ist. Die einfache mikroskopische Feststellung gerader Auslöschung oder schiefer Auslöschung halten wir mit F. Zambonini für wenig beweisend. Die Feststellung eindeutiger Unterschiede im Debye-Scherrer-Bild wäre im Sinne der letzten Ausführungen dann durchaus entscheidend, wenn das Beugungsbild des reinen rhombischen  $\text{MgSiO}_3$ -Enstatits wirklich bekannt wäre.

Die von E. Thilo (11) mitgeteilten Versuche über die Bildung von Enstatit aus Protoenstatit durch Erhitzen mit 10 Gew.-% (etwa 30 Mol.-%) LiF bei  $790^\circ$  ( $970^\circ$ ?) lassen einerseits wegen des hohen Gehalts an Beimengungen, andererseits wegen gewisser Verschiedenheiten der Röntgenbeugungsbilder untereinander keinen eindeutigen Schluß auf die wirklich erfolgte Bildung des Enstatits zu.

Wir glauben aber, trotzdem wir den Enstatit niemals sicher identifizieren konnten, eine Aussage über seine Stabilität in bezug auf den Klinkoenstatit machen zu können. Wir haben bei den Endprodukten der Protoenstatitumbildung weder bei hohen Temperaturen noch bei Zimmertemperatur, weder bei der spontanen noch bei der erzwungenen Umwandlung Röntgenaufnahmen bekommen, die dem Beugungsbild des Enstatits von Bamle entsprachen. Wenn also dies für reinen Enstatit kennzeichnend sein soll, so haben wir niemals Enstatit gefunden. Für diesen Fall können wir sagen, daß im gesamten Temperaturbereich der Klinkoenstatit gegenüber dem Enstatit die stabile Form des  $\text{MgSiO}_3$  sein muß. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß in neueren synthetischen Arbeiten, wie z. B. von N. L. Bowen und J. F. Schairer (27), bei keinem Versuch ein Produkt erhalten wurde, das röntgenographisch mit Enstatit übereinstimmte. Wenn N. L. Bowen und J. F. Schairer trotzdem das Verhältnis Klinkoenstatit zu Enstatit als enantiotrop auffassen, d. h. also im Gegensatz zu der ursprünglichen Auffassung von E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement dem rhombischen Enstatit ein Stabilitätsgebiet bei Temperaturen tiefer als  $1140^\circ$  zuschreiben, so tun sie es, ohne einen Beweis für die Enantiotropie zu erbringen.

Es dürfte wohl möglich sein, die von ihnen beobachteten Erscheinungen auch im Sinne der Monotropie eines wirklich vorhandenen rhombischen Enstatits (Fall 1, 2a, 3a) oder sogar im Sinne der Umkristallisation von polysymmetrischen Klintoenstatitlamellen (Fall 2b, 3b) zu deuten.

Zusammenfassend möchten wir uns der Meinung anschließen, daß der Klintoenstatit im ganzen Temperaturbereich die stabile Form des  $\text{MgSiO}_3$  ist, während die Frage der Bildungsbedingungen und der Feinstruktur des Enstatits offengelassen werden soll.

**b) Protoenstatit-Klintoenstatit.** Über die Strukturbeziehungen zwischen Protoenstatit und Klintoenstatit läßt sich folgendes aussagen: Die Struktur des Protoenstatit ist vorläufig noch nicht bekannt; man kann aber aus der bei Zimmertemperatur spontan verlaufenen Umwandlung zum Klintoenstatit folgern, daß beide Strukturen in enger Beziehung stehen müssen. Wahrscheinlich wird eine Gitterebene bei der Umwandlung erhalten bleiben, so daß die Transformation als eine Art Gitterschiebung aufzufassen sein könnte.

Über die Stabilität ist durch die bei allen Temperaturen verlaufene Umwandlung in Klintoenstatit eine Aussage in dem Sinne möglich, daß der Protoenstatit im ganzen Temperaturbereich als instabil gegenüber Klintoenstatit angenommen werden muß. Durch eine Röntgenaufnahme bei  $1400^\circ$  mit zweistündiger Erhitzung konnte nachgewiesen werden, daß der Klintoenstatit sich auch bei hohen Temperaturen nicht in Protoenstatit zurückverwandelt.

## II. Die Glasphase.

Die hohe mechanische Festigkeit und der geringe dielektrische Verlustfaktor, welche das Steatit und im erhöhten Maße die Steatitsondermassen vor dem Elektroporzellan auszeichnen, werden im allgemeinen mit dem überwiegend kristallinen Aufbau seines Scherbens begründet, da die Anwesenheit von Glas bezüglich dieser Eigenschaften als schädlich angesehen wird.

Nachdem aber unsere Beobachtungen über die Stabilisierung des Protoenstatits gezeigt haben, daß die Anwesenheit von Glas notwendig ist, um den Bestand des Scherbens zu sichern, ist im folgenden der Versuch gemacht worden, in ausgewählten Steatitmassen den glasigen Anteil möglichst quantitativ zu erfassen.

Es wurden dazu nur solche Beispiele herangezogen, bei denen auch eine theoretische Grenzbeurteilung an Hand der bekannten Schmelzgleichgewichte möglich war, und die gleichzeitig Steatitmassen der Praxis entsprachen. Aus den Zustandsschaubildern konnten die Zusammensetzungen der eutektischen Schmelzen berechnet werden, wodurch eine obere Grenze für die zu erwartende Glasmenge gegeben war. Experimentell konnte dann ein indirekter Schluß auf die tatsächlich gebildete Glasmenge dadurch gewonnen werden, daß die Mengen der restlichen Kristallphasen bestimmt wurden. Dies geschah im Sonderfall des Cristobalits durch Ausdehnungsmessungen wie durch röntgenographischen Nachweis, im Falle des Magnesiummetasilikats durch quantitative röntgenographische Bestimmung. Schließlich konnte das Glas selbst durch eine direkte, mehr qualitative Methode mit Uranoxyd als Fluoreszenzindikator nachgewiesen werden.

### 1. Theoretische Betrachtungen an Hand der Mehrstoffsysteme.

Im binären System  $\text{MgO—SiO}_2$ , also z. B. bei reinem anhydrischen Talk, wird die niedrigste eutektische Temperatur von  $1543^\circ$  im normalen keramischen

Brand nicht erreicht, so daß also die Möglichkeit einer Glasbildung nicht gegeben ist.

In den Vielstoffsystemen dagegen, zu denen die technischen Massen mit ihren wechselnden Zusätzen gehören, liegen die niedrigsten eutektischen Temperaturen erheblich tiefer, so daß auch im normalen keramischen Brand eine beträchtliche Glasbildung zu erwarten ist.

a) System  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (31).

Betrachten wir zunächst die aus keramischen Gründen wichtigen Talk-Ton-Mischungen, die in das Dreistoffsystem  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  einzuordnen sind, so ergibt sich für ein herausgegriffenes Beispiel folgende Überlegung (Bild 6):

Eine Steatitmasse aus 86 % Talk und 14 % Kaolin entspricht im gebrannten Zustand der Zusammensetzung 28,9 %  $\text{MgO}$ , 6,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 64,8 %  $\text{SiO}_2$ .

Beim Erhitzen des Gemenges auf  $1345^\circ$  beginnt sich eine eutektische Schmelze der Zusammensetzung 20,3 %  $\text{MgO}$ , 18,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 61,4 %  $\text{SiO}_2$  zu bilden; diese verbraucht von der Gesamtmasse die gesamte Tonerde mit 6,3 %, dazu 7,0 %  $\text{MgO}$  und 21,2 %  $\text{SiO}_2$ , zusammen also 34,5 % der Ausgangsmasse.

Beim weiteren Erhitzen bis  $1360^\circ$ , der Temperatur des technischen Brandes, ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze noch etwas, indem sie wegen der Auflösung von Kieselsäure und Klineostatit etwas reicher an  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  wird; sie enthält dann etwa 62 %  $\text{SiO}_2$ , 20,7 %  $\text{MgO}$  und 17,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Von der Gesamtmasse sind also jetzt die schon bei der eutektischen Temperatur geschmolzenen 6,3 % Tonerde, dazu 7,5 %  $\text{MgO}$  und 22,6 %  $\text{SiO}_2$ , gleich 36,4 % der Ausgangsmasse verbraucht.

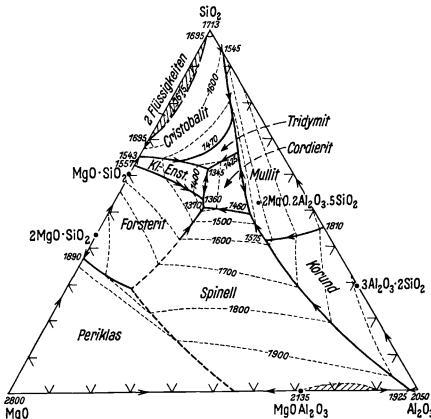


Bild 6.

Zustandsschaubild des Systems  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .  
(Die Zahlenangaben bedeuten  $^\circ\text{C}$ ). (Kl.-Einst. = Klineostatit.)

Es besteht große Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Schmelze unter den Bedingungen des keramischen Brandverlaufs beim Abkühlen glasig erstarrt. Es ist bekannt, daß derartige tonerdehaltige Gläser hochviskos sind und daher die Entglasungsneigung sehr gering ist.

Im Hinblick auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften ist es von Interesse, zu überlegen, wie ein solches Glas mit den primär beim Brand gebildeten Magnesiummetasilikatkristallen und dem aus der Restkieselsäure entstandenen Cristobalit reagiert, und dadurch die absolute Menge der Kristallanteile vermindert wird. Aus der Zusammensetzung der Glasschmelze bei der höchsten Brenntemperatur läßt sich berechnen, wieviel von den ursprünglich gebildeten 72 % Magnesiummetasilikat und wieviel von der Restkieselsäure aufgelöst sein kann. Da dieses Glas 7,5 %  $\text{MgO}$ , entsprechend 18,7 %  $\text{MgSiO}_3$ , enthält, sind also höchstens 26 % der ursprünglich gebildeten Magnesiummetasilikatmenge in Lösung gegangen. Von der primären aus dem Talk und dem Kaolin stammenden Kieselsäure, die als Cristobalit vorliegt,

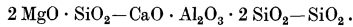
und deren Anteil an der Gesamtmasse 21,7% beträgt, sind 11,4% in die Schmelze gelangt. Der Rest von 10,3% muß noch kristallin vorliegen.

Würde man durch langes Tempern das vorhandene Glas zur vollständigen Entglasung bringen, so müßte die Masse bei dem nun erreichten vollständigen Gleichgewicht 65,7%  $\text{MgSiO}_3$ , 20,1% Cordierit- $\text{SiO}_2$ -Mischkristall und 14,2% kristallisierte Kieselsäure enthalten. Es ist bemerkenswert, daß durch die Cordieritbildung eine irreversible Auflösung eines Teils der primär gebildeten Magnesiummetasilikatkristalle stattfindet. Die Minderung des kristallisierten  $\text{MgSiO}_3$  beträgt also mindestens 8,8% und höchstens 26%. Den Brennbedingungen entsprechend, wird der wahre Wert mehr an der oberen Grenze liegen, da, wie oben erwähnt, eine Entglasung unwahrscheinlich ist und auch im Röntgenbild solcher Massen der gut erkennbare Cordierit nicht in Erscheinung tritt.

Der Cristobalitgehalt schwankt zwischen 14,2% bei vollständiger Entglasung und 10,3% bei glasiger Erstarrung der Schmelze.

Man könnte gegen diese Berechnung einwenden, daß in Wirklichkeit nicht die vom Gleichgewichtssystem geforderten Kristallarten Klinoenstatit und Tridymit vorliegen, sondern die instabilen Kristallarten Protoenstatit und Cristobalit. Es kann aber angenommen werden, daß die Bildung der eutektischen Schmelzen nicht von dem physikalischen Zustand der beteiligten Verbindungen abhängt, sondern nur von deren Lage im System.

#### b) System Forsterit—Anorthit—Kieselsäure.



Nach den früheren Beobachtungen wandert der Kalk mit der Restkieselsäure in das Magnesiummetasilikatgitter ein und bewirkt dessen Umwandlung zu einem Gitter vom Klinoenstatittyp. Sind aber Kalk und Tonerde gleichzeitig vorhanden, so ist die Bildung einer  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Schmelze zu erwarten, die jetzt ihrerseits wieder mit den primär gebildeten  $\text{MgSiO}_3$ -Kristallen und dem Cristobalit reagiert, wobei ein Teil beider Kristallphasen aufgelöst wird.

Es ist möglich, einen solchen Fall an dem Teilsystem Forsterit—Anorthit—Kieselsäure (25) durchzurechnen (Bild 7). Dazu kann eine Masse von der Zusammensetzung 83% Talk, 12% Tonsubstanz und 5% Calciumcarbonat ausgewählt werden. Die Oxydzusammensetzung dieser Masse in gebranntem Zustand ist 62,8%  $\text{SiO}_2$ , 28,5%  $\text{MgO}$ , 3,1%  $\text{CaO}$  und 5,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das entspricht 49,7% Forsterit, 15,3% Anorthit und 35,0% Kieselsäure. Der darstellende Punkt dieser Zusammensetzung liegt im Feld der Primärausscheidung von Klinoenstatit. Nach dem Erreichen der eutektischen Temperatur von 1222°

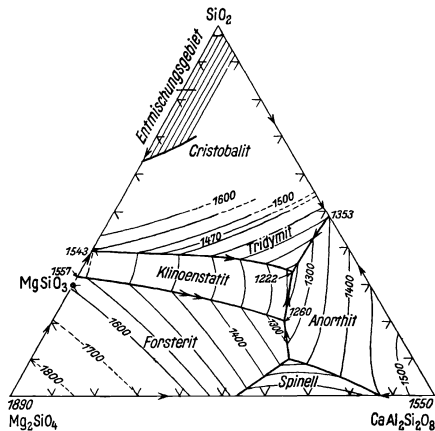


Bild 7. Zustandsschaubild des Systems Forsterit—Anorthit—Kieselsäure nach O. Andersen, sowie J. W. Greig.

(Die Zahlenangaben bedeuten °C.)

schmilzt das  $\text{MgSiO}_3\text{—CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2\text{—SiO}_2$ -Eutektikum, das eine Zusammensetzung von 10,15% CaO, 9,44% MgO, 18,51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 61,90%  $\text{SiO}_2$  hat. Der Anteil der eutektischen Schmelze an der Gesamtmasse beträgt über 30%. Beim Erhitzen bis zur höchsten Temperatur des keramischen Brandes wandert der darstellende Punkt der Schmelze auf der eutektischen Linie zwischen dem Tridymit- und dem Klinoenstatitfeld und entspricht bei  $1360^\circ$  etwa den Koordinaten 34% Forsterit, 28% Anorthit, 38%  $\text{SiO}_2$ , oder in Oxydform 19,4% MgO, 5,6% CaO, 10,25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 64,75%  $\text{SiO}_2$ . Von der Gesamtmasse sind dann also 55% geschmolzen. An Kristallphasen liegen nun noch vor: 44,5%  $\text{MgSiO}_3$  und 0,3% Kieselsäure. Die Anorthitschmelze hat also die primär entstandenen Magnesiummetasilikatkristalle ebenso wie den primär gebildeten Cristobalit außerordentlich stark aufgelöst; über 37% der  $\text{MgSiO}_3$ -Kristalle und praktisch der gesamte Cristobalit sind verschwunden. Bei vollständiger Entglasung durch sehr langes Tempern würden an kristallinen Anteilen 71%  $\text{MgSiO}_3$ , 15,3% Anorthit und 13,7% Kieselsäure vorliegen. Auch hier ist wieder mit Sicherheit anzunehmen, daß diese Entglasung unter den Bedingungen des keramischen Brandverlaufs nur in sehr geringem Ausmaß eintritt und daß das Verhältnis von glasigem Anteil zu kristallinem Anteil etwa dem Verhältnis von Schmelze zu Kristall bei der höchsten Brenntemperatur entspricht. Diese Schlußfolgerung ist nicht nur durch die bekannte geringe Entglasungsneigung der tonerhaltigen Gläser gerechtfertigt, sondern auch dadurch, daß im Röntgenbild solcher Massen kein Anorthit auftritt.

Wie schon eingangs vermutet wurde, bestätigt es sich also, daß der Kalk, sofern er mit Tonerde zusammen ungefähr im Anorthitverhältnis vorliegt, bevorzugt in die anorthitreiche, eutektische Schmelze eingeht. Erst ein darüber hinausgehender Kalkgehalt dürfte für die Diopsid-Mischkristallbildung in Frage kommen.

Bzüglich der Anwesenheit von Cristobalit, der für die gleichmäßige Wärmeausdehnung von Steatitmassen von Bedeutung ist, kann aus den obigen Überlegungen gefolgert werden, daß ein der eutektischen Anorthitschmelze entsprechendes Flußmittelgemisch den Cristobalit im günstigsten Falle fast völlig auflösen kann, dabei aber auch die Magnesiummetasilikatkristalle stark angreift. Nimmt man eine teilweise Entglasung der eutektischen Schmelze an, so würde mit der Ausscheidung von  $\text{MgSiO}_3$  auch Cristobalit bzw. Tridymit zwangsläufig wieder auftreten.

Es wäre interessant, zu untersuchen, ob durch Verwendung anderer Flußmittel eine ähnliche Wirkung auf die kristallinen Phasen ausgeübt wird. Die Menge des aufgelösten Cristobalits und des Magnesiummetasilikats hängt jeweils von der Lage und der Schmelztemperatur des in Frage kommenden polynären Eutektikums ab. Besonders wichtig wäre die Durchführung ähnlicher Überlegungen für die von O. Krause (26) angegebenen Zusätze  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{MnO}$ , die sich dadurch auszeichnen sollen, daß sie nur den Cristobalit unter Glasbildung auflösen, das Magnesiummetasilikat aber nicht angreifen. Die rechnerische Durchführung solcher Überlegungen ist aber nicht möglich, da die entsprechenden Mehrstoffsysteme im Schrifttum noch nicht bekannt sind.

## 2. Indirekter Glasnachweis durch Bestimmung der restlichen Kristallmengen.

### a) Cristobalit.

Es ist oben gezeigt worden, daß das Auftreten der Glasphase verbunden ist mit einem Verlust an den entsprechenden kristallinen Bestandteilen. Es ist also möglich,

durch Bestimmung der Minderung der kristallinen Substanz einen indirekten Nachweis der Glasphase zu geben. In einem kalkhaltigen Scherben, wie er dem oben durchgerechneten zweiten Beispiel entspricht, muß mit dem Auftreten der eutektischen Schmelze bei  $1360^\circ$  eine fast vollständige Auflösung des Cristobalits erfolgen.

Durch Röntgenaufnahmen konnte das Vorliegen von Tridymit, der bei völliger Entglasung der Schmelze im Gleichgewicht zu erwarten wäre, ausgeschlossen werden, wohingegen für die Anwesenheit von Cristobalit Andeutungen vorhanden waren. Da die Aufnahme von Wärmeausdehnungskurven einen empfindlichen Nachweis des Cristobalits ermöglicht, wurden Ausdehnungsmessungen an diesen Massen ausgeführt. Die durch mikroskopische Ablesung erhaltenen Ausdehnungskurven hatten im allgemeinen einen stetigen Verlauf, gewisse Abweichungen bei  $230^\circ$  ließen aber auf Anwesenheit von Cristobalit in ganz geringen Mengen schließen.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also in guter Übereinstimmung mit der obigen Berechnung, nach der 0,3% Cristobalit zu erwarten waren.

#### b) Magnesiummetasilikat.

Zur Ermittlung des restlichen  $\text{MgSiO}_3$ -Anteils wurde die Methode der röntgenographisch-photometrischen Kristallmengenbestimmung benutzt. Diese Methode beruht darauf, daß die Streuintensität der Debye-Scherrer-Linien einer kristallinen Phase ihrem Mengenteile proportional ist. Durch Messung der Abnahme der Streuintensität einiger Debye-Scherrer-Linien kann also die Abnahme eines Kristallanteils direkt gemessen werden.

Da der in technischen Massen als  $\text{MgSiO}_3$ -Phase tatsächlich vorhandene Protoenstatit wegen der Zerfallerscheinungen zu einem Modellversuch nicht herangezogen werden kann, wurde der Versuch an synthetischem Klinoenstatit ausgeführt. Dieses Vorgehen ist insofern durchaus berechtigt, da, wie oben schon betont, die Einstellung von Schmelzgleichgewichten nicht von der Kristallform, sondern von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängt. Unterschiedlich dürfte allein die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs sein.

Bei der Ausführung des Versuchs wurden 72% feingepulverter synthetischer Klinoenstatit mit 28% eines vorher erschmolzenen Glases versetzt, das die Zusammensetzung 71,5%  $\text{SiO}_2$ , 20,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 8,3%  $\text{CaO}$  hatte. Kristall und Glas zusammen entsprechen einer Masse mit der obenerwähnten Zusammensetzung 82% Talk, 14% Kaolin und 4% Kalkspat. Die Mischung wurde 4 Stunden im Platintiegel bei  $1360^\circ$  gebrannt, wobei starke Sinterung eintrat. Der Versuch wurde viermal reproduziert, jedesmal mit neu angesetzten Mischungen. Die erhaltenen Sinterprodukte wurden fein gepulvert und sorgfältig mit  $\text{MgO}$  als Bezugsstoff im Verhältnis 3 : 1 bzw. 6 : 1 gemischt. Gleichartige Mischungen wurden auch von den nichtgebrannten Klinoenstatit-Glas-Gemengen gemacht. Von allen Proben wurden Röntgenaufnahmen hergestellt und mit Schwärzungsmarken versehen; diese Aufnahmen wurden photometriert und die Registrierkurven graphisch ausgewertet. Zur Auswertung wurden 3  $\text{MgO}$ - und 4 Klinoenstatitlinien benutzt in der Weise, daß immer möglichst beieinander liegende Linien paarweise zusammengefaßt wurden. Von jedem Paar wurde dann das Intensitätsverhältnis bei den gebrannten Mischungen im Vergleich mit den ungebrannten bestimmt; dies ist ein direktes Maß dafür, wieviel Klinoenstatit von der Schmelze aufgezehrt worden ist. Als Mittelwert der Abnahme der Klinoenstatitintensität wurden 23% festgestellt. Da die Intensität der Prozentzahl direkt pro-



portional ist, so folgt daraus, daß auch die Klintoenstatitmenge durch den Brennprozeß um etwa 23 % abgenommen haben muß. Die Fehlergrenze der röntgenographischen Bestimmung ist relativ hoch; man muß mit einem Gesamtfehler des Mittelwertes von etwa  $\pm 8\%$  rechnen.

Die Größenordnung des Wertes von etwa 23 %  $\pm 8\%$  stimmt gut mit den Werten überein, die oben aus der theoretischen Betrachtung des Brennverlaufs ganz ähnlich aufgebauten Massen abgeleitet wurden. Der wahre Wert liegt wahrscheinlich höher als der hier röntgenographisch bestimmte, da die Reaktionsbedingungen an dem stark kristallisierten Klintoenstatitpräparat ungünstiger sind als an den fein kristallisierten Protoenstatitkörnern.

### 3. Nachweis der Glasbildung durch Fluoreszenzindikatoren.

Es erschien wünschenswert, die Glasbildung in Steatitmassen, insbesondere in einem der rechnerisch behandelten Fälle, durch eine direkte Methode nachzuprüfen. Hierzu erwies sich die von W. Weyl (29) angegebene Fluoreszenzmethode mit Uranoxyd als Indikator geeignet. Es ist bekannt, daß das Uranylion in Silikatgläsern durch ultraviolettes Licht zu grüner Fluoreszenz angeregt wird. Demgegenüber sprechen aus uranhaltiger Schmelze kristallisierte Silikate auf ultraviolette Bestrahlung nicht an, da offenbar das Uranylion nicht in das Gitter einzutreten vermag<sup>1)</sup>, sondern in unlöslicher Form als Uranoxyd selbständig sich ausscheidet.

Wir haben diese Methode dazu benutzt, die Glasbildung in einer keramischen Masse mit der Ausgangszusammensetzung 82 % Talk, 14 % Kaolin und 4 % Kalkspat, die also etwa der im vorigen Abschnitt besprochenen Masse entsprach, mit steigender Brenntemperatur zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurde der Rohmischung etwa 1 % Uranoxyd als Natriumdiuranat zugesetzt und ausgefällt. Gleichzeitig wurden zwei Vergleichsreihen hergestellt, von denen die eine aus reinem Talk mit Uranoxyd bestand, während die andere eine Zusammensetzung hatte, die ungefähr dem zu erwartenden Glas entsprach.

Das Ergebnis war folgendes: In den reinen Talkproben war keine Spur von Fluoreszenz zu bemerken, während das eutektische Glas mit Fortschreiten des Schmelzvorgangs sehr kräftig fluoreszierte. Die Proben der Talk-Kalkspat-Tonmasse zeigten eine mittlere Fluoreszenz. Daß diese Fluoreszenz nur von dem glasigen Anteil ausging, wurde dadurch bewiesen, daß das reine eutektische Glas durch fünftägiges Tempern bei 1100° zum Entglasen gebracht wurde, wonach die vorher sehr kräftige Fluoreszenz vollständig verschwunden war.

Das Aussehen der Proben unter der Analysenlampe gab also ein überzeugendes Bild von der eingetretenen Glasbildung.

Um einen ungefähren Anhalt über die Menge des vorhandenen Glases zu gewinnen, wurden Gipskörper mit dem Pulver der geschmolzenen Glasprobe gegossen. Es zeigte sich, daß die keramische Masse stärker fluoreszierte als ein feuchter Gipskörper mit 30 % eutektischem Glas.

In Bild 8 ist die mit Gelbfilter aufgenommene Photographie des Fluoreszenzversuchs wiedergegeben. In der oberen Reihe sieht man die dunklen, nichtfluoreszierenden Talkproben, zum Kontrast auf eine fluoreszierende Glasplatte gestellt. Die

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme macht die Erscheinung der lebhaften Fluoreszenz des Skapoliths von Grenville (Canada) (30), der indessen grundsätzlich von der hier gesprochenen Erscheinung sich unterscheidet, da die Bildung des Skapoliths nicht aus trockenem Schmelzfluß, sondern aus pegmatitisch-pneumatolytischer Phase unter Beteiligung flüchtiger Bestandteile oder auf Kontaktvorkommen erfolgt ist.

Brenntemperaturen steigen von links nach rechts von 1200, 1250, 1300 bis 1350°. In der unteren Reihe ist der Brennvorgang des eutektischen Glases dargestellt, wobei die ganz rechts angebrachte Probe bis 1400° erhitzt worden ist. Die mittlere Reihe zeigt den Versuch mit der Talk-Kalkspat-Tonmasse; man erkennt deutlich die bei 1300° einsetzende kräftige Fluoreszenz.

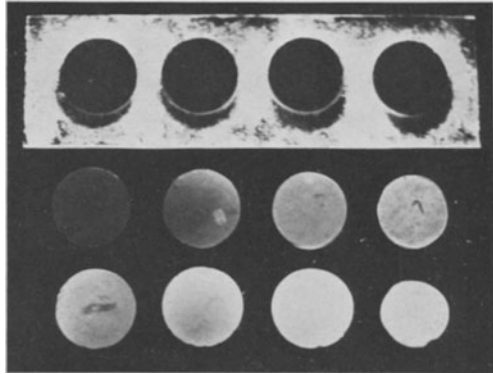


Bild 8. Fluoreszierende Steatitproben mit Gelbfilter aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Die bisher in dem Schrifttum über die Konstitution der Magnesiummetasilikate und der technischen Steatitmassen ausgesprochenen Ansichten sind widerspruchsvoll. Ein erheblicher Teil solcher Widersprüche erklärt sich aus der Tatsache, daß bereits der mechanische zerstörende Einfluß der angewandten Prüfverfahren ausreichen kann, um den Zustand des Prüflings durch Umwandlungserscheinungen in unübersehbarer Weise zu verändern.

Mit Hilfe eines zerstörungsfreien, röntgenographischen Prüfverfahrens wird das instabile Magnesiummetasilikat, der Protoenstatit, als wichtiger Bestandteil des Steatitscherbens erkannt und zum erstenmal in reiner Form identifiziert; seine Bildungsbedingungen und Umwandlungserscheinungen werden näher erläutert. Die Zerfallerscheinungen von Magnesiummetasilikat werden durch die spontane, irreversible Umwandlung Protoenstatit-Klinoenstatit erklärt. Die Faktoren, die eine Stabilisierung des Protoenstatits in technischen Massen ermöglichen, sind vor allem Korngrößeneinflüsse, Anwesenheit von Glasphase und Vermeidung mechanischer Spannungen. Die Beziehungen der drei möglichen Modifikationen des Magnesiummetasilikats, nämlich des Protoenstatits, des Enstatits und des Klinoenstatits, werden dargelegt.

Das Vorhandensein der Glasphase in technischen Steatitmassen wird durch vier Nachweise überprüft:

1. An Hand der Systeme  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  und Forsterit—Anorthit—Kieselsäure wird der Ablauf der chemischen Reaktionen in technischen Massen mit Zusatz von Ton und Kalk während des Brandes betrachtet und gefolgert, daß in solchen Massen unter Auflösung eines großen Teiles des primär gebildeten Magnesiummetasilikats und des Cristobalits beträchtliche Glasmengen entstehen.

2. Die Berechnung der nach dem Dreistoffsystem gebildeten Glasmenge wird durch den experimentellen Befund gestützt, daß die Wärmeausdehnungskurven und die Röntgenaufnahmen nur einen sehr geringen Cristobalitanteil erkennen lassen.

3. In einem Modellversuch wird die aufgelöste Magnesiummetasilikatmenge quantitativ röntgenographisch ermittelt und daraus ein Rückschluß auf den gebildeten Glasanteil gezogen.

4. Die vorhandene Glasmenge wird durch die Anwendung von Uranoxyd als Fluoreszenzindikator überprüft.

Aus allem kann geschlossen werden, daß in einem technischen Steatitscherben der betrachteten Art entgegen den bisherigen Annahmen 25 bis 50 % Glasphase vorhanden sind, wodurch die Stabilität des Scherbens gesichert ist.

### Zahlentafeln.

#### Bemerkung zu den Zahlentafeln.

Die durch Debye-Scherrer-Aufnahmen an Pulverproben oder durch Brentano-Aufnahmen an Platten nachgewiesenen Kristallphasen sind durch folgende Buchstaben bezeichnet:

P = Protoenstatit,	C = Cristobalit,
K = Klinoenstatit,	KD = Klinoenstatit-Diopsid-Mischkristall,
F = Forsterit,	Q = Quarz.
T = Talk,	

Ein Pfeil bedeutet, daß auf dem Röntgenbild Intensitätsabweichungen beobachtet wurden, die wahrscheinlich auf eine Textur zurückgeführt werden können.

Die in Stunden (h) angegebene Brennzeit bedeutet die Zeit, während der die Probe auf der höchsten Temperatur gehalten wurde. Die Brenndauer während der Anheizperiode und der Abkühlungszeit des Ofens ist nicht mit angegeben.

Die Feststellung der Phasen erfolgte durch Vergleich der Röntgenbilder (Bild 2 und 3, Zahlentafel 6 und 7).

Die Intensitäten der Interferenzlinien sind in geschätztem Maß wie folgt angegeben: sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = sehr sehr schwach, d = diffus, br = breit.

Die in Zahlentafel 6 umrahmten Linien für Protoenstatit sind nicht reell, sondern sind Klinoenstatitlinien, die durch die Pulverung hervorgerufen worden sind.

Zahlentafel 1. Gebrannte Talk.

Aufnahme	Bezeichnung	Brenntemperatur (° C)	Brennzeit (h)	Röntgenaufnahme		Bemerkung
				Pulver	Platte	
1624	Talk von Malangen . . .	970	5	P ≫ K <sup>1)</sup>		
1663	Talk von Malangen . . .	980	11	P > K <sup>1)</sup>		
1678	Talk von Malangen . . .	1400	4	K		
1163	Göpfersgrüner Speckstein .	410	2	T		
1165	Göpfersgrüner Speckstein .	800	3	T		
1166	Göpfersgrüner Speckstein .	800	5 1/2	P > K <sup>1)</sup>		
760	Göpfersgrüner Speckstein .	1360	1	P, C		
1002	Göpfersgrüner Speckstein .	1420	1/2	K > P, C		
3195	Göpfersgrüner Speckstein .	1420	1/2		P, C	{ Aufnahme 4 Jahre nach dem Brande
999	Rumänischer Talk . . . .	1430	1/2	K ≫ P, C		
3197	Rumänischer Talk . . . .	1430	1/2		P, C	{ Aufnahme n. 4 Jahr. Außenfläche
3229	Rumänischer Talk . . . .	1430	1/2		K > P, C	{ Aufnahme n. 4 Jahr. Innere Bruchfläche
972	Chinesischer Talk . . . .	1430	1/2	P = K, C		
2495	Mandschurischer Talk . .	1430	1/2	K ≫ P, C		
2606	Talk von Haiphong . . .	1350	1	P > K, C		
2491	Spanischer Talk . . . .	1400	1	K ≫ P, C		
2527	Canadischer Talk I . . . .	1380	1	K, C		
2439	Canadischer Talk II . . .	1380	1	K = P, C		enthält mehr Fe als I

<sup>1)</sup> Infolge der niedrigen Reaktionstemperatur sind die Linien beider Kristallarten verbreitert und daher nicht genau zu vermessen.

Zahlentafel 2. Synthetische Massen aus MgO und Quarz bzw. Kieselsäurehydrat.

Aufnahme	Ausgangsstoff	Brenntemperatur (°C)	Brennzeit (h)	Röntgenaufnahme		Bemerkungen
				Pulver	Platte	
1480	MgO + Quarz . .	1220	8	F, Q		
1236	MgO + Quarz . .	1250	1½	F, Q		
1511	MgO + Quarz . .	1300	4	F, Q		
3194	MgO + Quarz . .	1350	1	F, Q		
3187	MgO + Quarz . .	1400	1		P, F	
1199	MgO + Quarz . .	1460	4½	K		(Bild 3a). Aufnahme nach 3 Jahren
3235	MgO + Quarz . .	1460	4½		K↑↑	(Bild 2d.) Glänzende, unversehrte Seite
3238	MgO + Quarz . .	1450	1		P	
3240	MgO + Quarz . .	1450	1		K↑↑	Dünnschliff der gleichen Probe wie 3238
1546	MgO + Quarz A .	1520	¼	K		
1676	MgO + Quarz A 1	1520	¼	K		
1683	MgO + Quarz A 2	1520	¼	K		
1660	MgO + Quarz A 3	1520	2	K = P		Aufnahme sofort nach dem Brand schwach gepulvert
1685	MgO + Quarz A 3	1520	2	K		Zerfallene Probe
1551	MgO + Quarz B .	1520	1	K		
3227	MgO + Quarz B .	1520	1	K ≫ P		Aufnahme nach 2 Jahren
3182	MgO + Quarz . .	1530	¼	K		Zerfallenes Stück gesiebt (Bild 2a)
3219	MgO + Quarz . .	1530	¼		P	
3190	MgO + Quarz . .	1530+1400	¼+1		P	
3199	MgO + Quarz . .	1530+1400	¼+1	K		3190 12 h gepulvert
1657	MgO + Quarz . .	1520	2	K		
1716	MgO + Quarz . .	1550	¼	K		Strahliges Aggregat
1754	MgO + Quarz . .	1550	¼	K		Drehkristallaufnahme eines K.-Einkristalls
3228	MgO + Quarz . .	1500	¼		P	
1859	MgO + Quarz . .	1560	¼	F		Glasartige Masse
1540	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	1400	6	K > P		
3186	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	1400	1		F, P	
3180	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	1530	¼		P > K	
3189	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	1530+1400	¼+1		P > K	Gleiche Probe wie 3180

Zahlentafel 3. Synthetische Massen aus MgO + SiO<sub>2</sub> mit Zusätzen.

Aufnahme	Ausgangsstoff	Zusatz	Brenntemperatur (°C)	Brennzeit (h)	Röntgenaufnahme		Bemerkung
					Pulver	Platte	
1478	MgO + Quarz . .	+ 0,5 Li <sub>2</sub> O	1100	7	K ≫ P		
1485	MgO + Quarz . .	+ 0,5 Li <sub>2</sub> O	1200	8	K		
1497	MgO + Quarz . .	+ 1 % Li <sub>2</sub> O	1100	7	K ≫ P		
3178	MgO + Quarz . .	+ 0,5 % Li <sub>2</sub> O	1530	¼		K	
3257	MgO + Quarz . .	+ 0,4 % Li <sub>2</sub> O	1400	3		K	
2695	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 1 % CaF <sub>2</sub>	1300	1	F		
3211	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 1 % CaF <sub>2</sub>	1350	1	F, P ?		
3250	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 1 % CaF <sub>2</sub>	1400	¼	F, P ?		
3231	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 0,5 % Li <sub>2</sub> O	1350	¼	K, P		
2460	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 5 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1320	4	K ≫ P		
3206	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 5 % Borax	1400	⅓		P	
3215	MgO + SiO <sub>2</sub> -Hydrat	+ 5 % Borax	1400	⅓	K = P		Kurz nach dem Brand von selbst zerfallenes Pulver, nur gesiebt, nicht weiter gepulvert

Zahlentafel 4. Talke mit Zusätzen gebrannt.

Aufnahme	Talk	Zusatz	Brenntemperatur (° C)	Brennzeit (h)	Röntgenaufnahme		Bemerkung
					Pulver	Platte	
2451	Chines. Talk . . . . .	+ 5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	2	K = P		
2728	Chines. Talk . . . . .	+ 5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	1/2	K ≫ P		
3204	Chines. Talk . . . . .	+ 5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	1/4		P ≫ K	
2456	Chines. Talk . . . . .	+ 5% MgCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	1300	2	K = P		
2719	Chines. Talk . . . . .	+ 5% MgCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	1350	1/2	K > P		
3208	Chines. Talk . . . . .	+ 5% MgO + 3% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	1/3		K	
2988	Chines. Talk . . . . .	+ 10% Feldspat 9% Ton	1360	1	K = P		
3232	Chines. Talk . . . . .	+ 4% Kalkspat	1360	1		P ≫ K	
2998	Chines. Talk . . . . .	+ 7% Kalkspat	1360	1	KD		(Bild 3b)
3205	Chines. Talk . . . . .	+ 7% Kalkspat	1360	1		KD ↑	
2990	Chines. Talk . . . . .	+ 9% Kalkspat	1360	1	KD		
2989	Chines. Talk . . . . .	+ 11% Kalkspat	1360	1	KD		
3207	Chines. Talk . . . . .	+ 11% Kalkspat	1360	1		KD ↑	
3001	Chines. Talk . . . . .	+ 13% Kalkspat	1360	1	KD		
3000	Chines. Talk . . . . .	+ 15% Kalkspat	1360	1	KD		(Bild 3c)
3036	Chines. Talk . . . . .	+ 9% CaCO <sub>3</sub> + 12% Ton	1360	1	KD > P		
3033	Chines. Talk . . . . .	+ 15% CaCO <sub>3</sub> + 12% Ton	1360	1	KD		

Zahlentafel 5. Industriemassen.

Aufnahme	Bezeichnung	Hersteller	Röntgenaufnahme			Bemerkung
			Pulver	Platte	Dünnschliff	
1071	Steatit . . . . .	Stemag	K, P, C			
1181	Steatit . . . . .	Stemag	K, P, C			
3309	Steatit . . . . .	Stemag		P		
763	Frequenta . . . . .	Stemag	K ≫ P			
3201	Frequenta . . . . .	Stemag		P		
782	Frequentit . . . . .	Stemag	P > K			
2913	Calit . . . . .	Hescho	K			
2941	Calit . . . . .	Hescho	P = K			
2949	Calit . . . . .	Hescho	K			4 h 1300° getempert 16 h 1250° getempert
3233	Calit . . . . .	Hescho		P ↑		
1479	Sondersteatit 2 . . . . .	K. W. I.	K			
1510	Sondersteatit 2 . . . . .	K. W. I.	K			
3243	Sondersteatit 7 . . . . .	K. W. I.		P		Innere Bruchfläche
1155	Sondersteatit 7 . . . . .	K. W. I.	K			
3245	Sondersteatit 7 . . . . .	K. W. I.			K	Dünnschliff
1143	Sondersteatit 6 . . . . .	K. W. I.	K ≫ P			
1141	Sondersteatit 5 . . . . .	K. W. I.	K ≫ P			
1132	Sondersteatit 1 . . . . .	K. W. I.	K = P			
1160	Sondersteatit 8 . . . . .	K. W. I.	P ≅ K			
1507	Sondersteatit 8 . . . . .	K. W. I.	P ≅ K			
2876	Sondersteatit <sup>1)</sup> 1 . . . . .	S. S. W.	P ≫ K (C)			
2961	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.	P = K (C)			
3212	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.		P (C)		Außenfläche
3217	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.		P (C)		Innere Bruchfläche
3241	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.			P ≫ K	Dünnschliff
3184	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.		P (C)		20 h 1200° getempert (Bild 2b)
3226	Sondersteatit 1 . . . . .	S. S. W.		P (C)		20 h 1200° getempert und kurzzeitig über 1400°
3241	Sondersteatit 2 . . . . .	S. S. W.		P ↑ (C)		

1) Eigenschaftstafel keramischer Werkstoffe Gruppe II, 2.

Zahlentafel 5. Industriemassen (Fortsetzung).

Aufnahme	Bezeichnung	Hersteller	Röntgenaufnahme			Bemerkung
			Pulver	Platte	Dünnschliff	
2950	Sondersteatit 2 . . .	S. S. W.	K			4 h 1300° getempert 16 h 1250° getempert
3220	Sondersteatit 2 . . .	S. S. W.			K	4 h 1300° getempert 16 h 1250° getempert
3224	Sondersteatit 2 . . .	S. S. W.		K ↑		4 h 1300°, 16 h 1250° getempert (Bild 2c)
3247	Sondersteatit 2 . . .	S. S. W.		K ↑		4 h 1300°, 16 h 1250° getempert, Hochtemperatur-Röntgenaufnahme bei 1400°
2994	Sondermasse 3 . . . .	S. S. W.	P, K			
3175	Sondermasse 3 . . . .	S. S. W.		P ↑		
2997	Sondermasse 4 . . . .	S. S. W.	P > K (C)			

Zahlentafel 6<sup>1)</sup>. Debye-Scherrer-Bild von Protoenstatit.

Nr.	E. Thilo (a. a. O. Spalte VI)			H. Haraldsen			W. Büssem und C. Schusterius	
	2pFe	2pCu	Int.	2pFe	2pCu	Int.	2pCu	Int.
1	24,2	19,2	sss					
2	24,7	19,6	sss					
3	26,8	21,2	ss					
4	27,4	21,7	st					
5	31,1	24,6	ss	31,06	24,6	sss		
6	32,0*	25,3	st	31,94	25,2	ss	25,6	ms
7	34,4	27,2	s	34,22	27,1	s	27,9	ss
8	35,4	28,9	sst	35,52	28,1	st	28,4	sst
9	37,9	29,9	?	37,7	29,8	m		
10	38,9	30,7	sst	39,1	30,9	m	30,8	st
11	40,1	31,6	ss				31,7	ss
12	41,6	32,8	s	41,76	33,0	sss	33,0	m
13	44,6	35,1	st	44,62	35,2	m	35,3	st
14	45,7	36,0	sss?					
15	46,4	36,5	s	46,2	36,4	m	36,5	s
16	49,6	39,0	st	49,78*	39,1	sss	39,1	mst
17	51,3	40,3	ss				40,3	s
18	52,2	41,0	s					
19	52,9	41,5	sss				41,4	s
20	54,3	42,6	ss	54,38	42,7	ss	42,6	ss
21	56,0	43,9	sss				43,8	s
22	58,8	46,0	st	58,96	46,1	st	45,8	sst
23	60,6	47,4	ss				47,6	s
24	61,9	48,3	sss					
25	63,9	49,8	sss?					
26	64,6	50,3	s	64,8	50,5	sss	50,3	ms br
27	65,6	51,1	sss					
28	67,4	52,4	sss	66,76	51,9	sss	52,3	s
29	68,7	53,4	s	68,88	53,5	ss	53,4	m
30	69,9	54,3	sss				54,3	s

<sup>1)</sup> Die mit einem Stern bezeichneten Ebenen zeigen eine auffällige Intensitätsabweichung gegenüber der von anderen Autoren angegebenen Intensität.

Zahlentafel 6. Debye-Scherrer-Bild von Protoenstatit (Fortsetzung).

Nr.	E. Thilo (a. a. O. Spalte VI)			H. Haraldsen			W. Büssel und C. Schusterius	
	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Cu</sub>	Int.
31	71,5	55,4	sss ?				55,2	ms
32	72,2*	55,9	s	72,38	56,1	st	56,0	st
33	73,2	56,6	s				56,7	ms
34	73,8	57,1	sss	74,24	57,4	st		
35	75,2	58,1	ss				57,9	s
36	76,6	59,1	sss				58,9	s
37	79,1	60,9	sss	79,12	60,9	s	59,8 } 60,7 }	s
38	80,6	62,0	sst	80,66	62,0	m	61,8	sst
39				82,16	63,1	ss		
40	83,3	63,8	s	83,36	63,9	ss	63,7	m
41	84,7	64,8	sss				64,4	sss
42	87,5	66,8	ss	87,94	67,1	sss	66,6	ms
43	89,7	68,3	s	89,52	68,1	m	67,9	ms
44	91,1	69,3	s	91,0	69,2	m	69,0	ms
45	93,0	70,7	s	92,78	70,5	ss	70,4	s
46	94,6	71,8	st	94,78	71,9	sst	71,4	sst

Zahlentafel 7. Debye-Scherrer-Bild von Klinoenstatit.

Nr.	E. Thilo (a. a. O. Tab. 1 Spalte XVIII)			H. Haraldsen (a. a. O.)			W. Büssel und C. Schusterius	
	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Cu</sub>	Int.
1	25,1	19,9	sss				20,1	ss
2	27,5	21,8	ss				22,0	s
3	30,8 ?	24,4	sss					
4	32,0	25,3	ss	32,2	25,5	sss	25,3	sss
5	34,1	26,95	st	34,28*	27,1	ss	27,1	st
6	35,4	28,0	sst	35,76	28,3	sst	28,1	sst
7	37,8	29,8	st	38,24*	30,2	s	30,0	st
8	39,2	31,0	st	39,52	31,2	sst	31,0	sst
9	40,3	31,8	sss	40,52	32,0	sss		
10	41,7	32,9	ssd	41,8	33,0	ss	32,7	ss
11	44,8	35,3	st	45,14	35,5	st	35,3	st
12	46,4	36,5	st	46,42	36,5	st	36,5	st
13	48,0	37,8	sss				37,6	s
14	49,0	38,5	sss				39,1	s
15	52,0*	40,8	st				40,7	ms
16	54,4	42,7	sst	55,18	43,3	st	42,5	sst
17	57,4	45,0	s	57,5	45,0	s	44,6	ms
18	58,8	46,0	s	58,68	45,9	s	45,6	s
19	60,2	47,1	s				46,7	ms
20	62,0	48,4	sss				48,3	sss
21	63,3	49,4	sss					
22	64,7	50,4	sss ?					
23	65,6	51,1	ssd	65,62	51,1	s	50,8	s
24	66,7*	51,9	st	66,4	51,7	s	51,6	s
25	68,1	52,9	s	68,16	53,0	ss	52,5	s
26	70,4	54,6	ss	70,3	54,6	sss		
27	72,4*	56,1	st	72,28	56,0	sss	55,6	s
28	74,2	57,4	st	74,24	57,4	st	57,1	sst
29	75,2	58,1	ss	75,04	58,0	sss	57,8	ss
30	79,1	60,9	st	79,06	60,9	sst	60,5	st
31	81,5	62,6	sst	81,44	62,5	sst	62,2	m

Zahlentafel 7. Debye-Scherrer-Bild von Klinkensteinatit (Fortsetzung).

Nr.	E. Thilo (a. a. O. Tab. 1 Spalte XVIII)			H. Haraldsen (a. a. O.)			W. Büssem und C. Schusterius	
	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Fe</sub>	2p <sub>Cu</sub>	Int.	2p <sub>Cu</sub>	Int.
32	82,5	63,3	st	82,42	63,2	sst	62,9	st
33	83,4	63,9	sss?					
34	85,0	65,0	ss				64,8	ss
35	88,3*	67,3	sst	88,34	67,3	sss	66,9	s
36	89,6	68,3	sst	89,5	68,2	sst	67,8	sst
37	91,2	69,2	s	90,96	69,2	s	69,0	s
38	92,8	70,4	s				70,2	ss
39	94,2	71,5	ss				71,2	ss
40	94,8	71,9	ss					
41	97,6	73,9	s	97,02	73,5	m	73,2	s
42	98,6	74,6	sss					
43	99,9	75,5	st	99,54	75,3	st	75,0	st

## Schrifttum.

1. E. T. Allen, F. E. Wright u. J. K. Clement: Amer. J. Sci. [4] **22** (1906) S. 385.
2. H. E. Boeke-W. Eitel: Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, 2. Aufl. Berlin (1923) S. 187.
3. E. T. Allen, W. P. White, F. E. Wright u. E. S. Larsen: Amer. J. Sci. [4] **27** (1906) S. 15.
4. O. Andersen u. N. L. Bowen: Z. anorg. allg. Chem. **87** (1914) S. 283.
5. N. L. Bowen u. E. Posnjak: Amer. J. Sci. **22** (1931) S. 193.
6. H. Haraldsen: Neues Jb. Mineralogie usw., Abt. A. Beilageband **61** (1930) S. 139.
7. O. Krause u. A. Leroux: Ber. dtsh. keram. Ges. **10** (1929) S. 94.
8. R. H. Ewell, E. N. Bunting u. R. F. Geller: Bur. Stand. J. Res. **15** (1935) S. 551.
9. H. Wilson u. J. A. Pask: J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) S. 360.
10. E. Albers-Schönberg: Ber. dtsh. keram. Ges. **15** (1934) S. 203.
11. E. Thilo: Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) S. 2373.
12. M. Pulfrich: Ber. dtsh. keram. Ges. **18** (1937) S. 177.
13. O. Krause u. E. Jäkel: Sprechsaal Keramik usw. **70** (1937) S. 433, 443, 455, 467, 481.
14. S. Nagai u. Mitarbeiter: J. Japan. ceram. Ass. **42** (1934) S. 339, 471; **43** (1935) S. 55, 133, 263, 343, 412.
15. J. C. M. Brentano: Proc. Phys. Soc., Lond. **37** (1925) S. 184.
16. W. Büssem u. K. Herrmann: Z. Kristallogr. **74** (1930) S. 437.
17. W. Jander u. J. Wuhrer: Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936) S. 225.
18. Ebelmen: Ann. chim. phys. **33** (1851) S. 58.
19. A. Fouqué u. M. Lévy: Bull. Soc. franç. Minéral. **4** (1881) S. 280.
20. W. Wahl: Tschermaks min. u. petr. Mitt. **26** (1907) S. 107.
21. C. Doelter: Sitzgsber. Wien. Akad. **121** (1913) S. 7.
22. F. Zambonini: zitiert nach P. Groth: Chem. Krystallographie **2**, S. 229. Leipzig (1908).
23. B. E. Warren u. D. I. Modell: Z. Kristallogr. **75** (1930) S. 1.
24. B. Gossner u. F. Musgnug: Z. Kristallogr. **70** (1929) S. 234.
25. O. Andersen: Amer. J. Sci. [4] **39** (1915) S. 407. — W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel: Glas-technische Tabellen. Berlin (1932) S. 84.
26. Chem. Zbl. **104** (1933) I, S. 3232. DRP. 571 891.
27. N. L. Bowen u. J. F. Schairer: Amer. J. Sci. **29** (1935) S. 151.
28. T. Ito: Z. Kristallogr. **90** (1935) S. 151.
29. W. Weyl: Glastechnische Ber. Wird 1938 erscheinen.
30. H. Haberlandt u. A. Köhler: Chemie der Erde **9** (1934) S. 139. — H. Haberlandt: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIa **143** (1934) S. 11.
31. G. A. Rankin u. H. E. Merwin: Amer. J. Sci. [4] **45** (1918) S. 301. — J. W. Greig: Amer. J. Sci. [5] **13** (1927) S. 37, 133.



# Der Wärmeausgleich in geschichteten Werkstoffen.

Von Rudolf Störmer.

Mit 3 Bildern.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium I der Siemens-Werke  
zu Siemensstadt.

Eingegangen am 11. Januar 1938.

## Benutzte Bezeichnungen.

$A_{ik}^*$ ,  $B_{ik}^*$ ,  $A_{ik}$ ,  $B_{ik}$ ,  $\Theta_{ik}$  = konstante Größen.

$l_{ik}$  = konstante Winkelphase.

$\vartheta_0$  = „ „ Temperatur.

$Q_0$  = konstanter Wärmestrom =  $\frac{\vartheta_0}{R}$ .

$F$  = Fläche.

$x$  = Koordinate.

$t$  = Zeit.

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit.

$c$  = spezifische Wärme, bezogen auf die Volumen-

$\alpha = \frac{\lambda}{c}$  = Temperaturleitfähigkeit. [einheit.]

$b = \sqrt{\lambda \cdot c} = b$ -Konstante.

$R_i = \frac{x_i - x_{i-1}}{\lambda_i F} =$  Wärmewiderstand

der  $i$ -ten Schicht.

$C_i = (x_i - x_{i-1}) F \cdot c_i =$  Wärmekapazität  
der  $i$ -ten Schicht.

$$R = \sum_{i=1}^n R_i.$$

$$C = \sum_{i=1}^n C_i.$$

$\vartheta = \vartheta(x, t)$  = Temperaturverteilungsfunktion.

$$q = \lambda \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x}.$$

$X = X(x) = \vartheta(x, 0)$  = koordinatenabhängige  
Temperaturverteilungsfunktion.

$$Q = Q(x) = \lambda \cdot \frac{\partial X}{\partial x}.$$

$T = T(t)$  = zeitlicher Anteil der Temperatur-  
verteilungsfunktion  $\vartheta(x, t)$ .

$m_k$  = Wurzeln einer Gleichung.

$$\tau_k = \frac{1}{m_k^2} = \text{Zeitkonstante.}$$

Bei Doppelindizes bezeichnet der erste Index die Schicht, der zweite das Glied der betreffenden  
Summenreihe.

Überstrichene Größen drücken den konstanten Wert einer an und für sich veränderlichen Größe  
für die durch den ersten Index bezeichnete Koordinate aus, z. B.  $\bar{X}_{ik} = X_{ik}(x)$  für  $x = x_i$ .

## A. Einleitung.

In fast allen Anlagen, in denen Wärmeschutzmittel zur Isolation verwendet werden, hat man es in den meisten Fällen nicht mit einer einheitlichen isolierenden Schicht, die ja schon häufig theoretisch behandelt ist<sup>1)</sup>, zu tun, sondern mit einer Schutzbekleidung, die sich aus mehreren Schichten verschiedenartiger Stoffe zusammensetzt. So besteht die Wand eines Hauses nicht aus einer einheitlichen Schicht von Backsteinen, sondern sie wird von Luft und anderen Schichten unterbrochen. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei der Ofenanlage, bei Kühlschränken u. dgl. Es ist deshalb von Interesse, den Wärmeausgleich in solch geschichteten Stoffen genauer zu verfolgen. Angeregt wurde die Arbeit durch die Untersuchung der Temperatur-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. Gröber u. S. Erk: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. 2. Aufl. Berlin (1933).

aufheiz- bzw. Abklingkurve beim Ein- bzw. Abschalten der Jakobschen Meßapparat<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Werkstoffen.

Im folgenden nun soll der Wärmeausgleich eines aus  $n$  parallelen Schichten gleichen Querschnittes  $F$  bestehenden zylindrischen Körpers behandelt werden, wobei vorausgesetzt werde, daß die Wärme nur in der Richtung senkrecht zu den Schichten ströme, Verhältnisse, wie wir sie in der Mitte einer großen Haus- oder Zimmerwand vor uns haben.

### B. Hauptteil.

Bild 1 stelle einen solchen geschichteten Wärmeleiter dar. Die  $x$ -Achse sei senkrecht zu den parallelen Schichten gelegt, und die  $i$ -te Schicht mit den Stoffkonstanten  $c_i, \lambda_i$  und den abgeleiteten Konstanten  $a_i$  und  $b_i$  reiche von den Koordinaten  $x_{i-1}$  bis  $x_i$ . Die eine Endfläche des Körpers bei  $x = 0$  werde dauernd auf einer Temperatur  $\vartheta = 0$  gehalten, während das andere Ende bei  $x = x_n$  an eine wärmeundurchlässige Schicht grenze. Ferner sei bis zu Beginn des Temperatursausgleichs eine bestimmte Temperaturverteilung gegeben, beispielsweise möge die Endfläche bei  $x = x_n$  bis zur Zeit  $t = 0$  dauernd auf der Temperatur  $\vartheta = \vartheta_0$  gehalten werden und sich ein konstanter Wärmestrom  $Q_0 = \frac{\vartheta_0}{R}$  eingestellt haben. Die mathematische Aufgabe lautet dann:

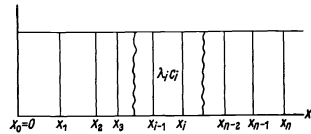


Bild 1. Anordnung der wärmeleitenden Schichten.

Es werden  $n$  Funktionen  $\vartheta_i(x, t)$  gesucht mit folgenden Bedingungen. Sie sollen den Wärmegleichungen

$$a_i \frac{\partial^2 \vartheta_i}{\partial x^2} = \frac{\partial \vartheta_i}{\partial t} \quad i = 1, 2 \dots n \tag{2}$$

genügen und folgende Grenz-, Rand- und Anfangsbedingungen erfüllen:

Grenzbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{i+1}(x, t) &= \vartheta_i(x, t) \\ q_{i+1}(x, t) &= q_i(x, t) \end{aligned} \right\} \quad i = 1, 2 \dots n \tag{3}$$

für  $x = x_i, t \geq 0$ .

Randbedingungen:

$$\vartheta_1(x, t) = 0 \quad \text{für } x = 0, \quad t \geq 0, \tag{4}$$

$$q_n(x, t) = 0 \quad \text{für } x = x_n, \quad t \geq 0. \tag{4_2}$$

Anfangsbedingungen:

$$\vartheta_i(x, t) = f_i(x) \quad i = 1, 2 \dots n \tag{5}$$

für  $t = 0, x_{i-1} \leq x \leq x_i$ .

Die Gl. (2) läßt sich bekanntlich in zwei Differentialgleichungen zerlegen, deren eine nur von den Koordinaten, deren andere nur von der Zeit abhängt. Nennt man die koordinatenabhängige Funktion  $X_i(x)$ , die zeitabhängige  $T_i(t)$ , so lauten diese beiden Gleichungen, wenn  $\vartheta_i = X_i \cdot T_i$  ist:

$$\frac{\partial^2 X_i}{\partial x^2} = -\frac{m_i^2}{a_i} X_i, \quad m_i = \text{konst.} \tag{6_1}$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = -m_i^2 T_i, \quad m_i = \text{konst.} \tag{6_2}$$

<sup>1)</sup> M. Jakob: Ann. Physik **63** (1920) S. 547.

Lösungen dieser Gleichungen sind bekanntlich  $X_i = \sin \frac{m_i}{\sqrt{a_i}} x$ ,  $\cos \frac{m_i}{\sqrt{a_i}} x$  und  $T_i = e^{-m_i^2 t}$ , die man noch mit beliebigen Konstanten  $A_i^*$ ,  $B_i^*$  multiplizieren kann. Da die  $m_i$  auch noch willkürlich sind, so gibt es unendlich viele Lösungen, die durch einen zweiten Index  $k$  unterschieden werden sollen. Die allgemeine lautet dann:

$$\vartheta_i = \sum_{k=1}^{\infty} \vartheta_{ik} = \sum_{k=1}^{\infty} \left( A_{ik}^* \cos \frac{m_{ik}}{\sqrt{a_i}} x + B_{ik}^* \sin \frac{m_{ik}}{\sqrt{a_i}} x \right) e^{-m_{ik}^2 t}. \quad (7)$$

Unter Einführung neuer Konstanten  $A_{ik}$ ,  $B_{ik}$  kann man dafür schreiben

$$\vartheta_i = \sum_{k=1}^{\infty} \vartheta_{ik} = \sum_{k=1}^{\infty} \left[ A_{ik} \cos \frac{m_{ik}}{\sqrt{a_i}} (x - x_{i-1}) + B_{ik} \sin \frac{m_{ik}}{\sqrt{a_i}} (x - x_{i-1}) \right] e^{-m_{ik}^2 t} = \sum_{k=1}^{\infty} X_{ik} T_{ik}. \quad (8)$$

Den Grenzbedingungen (3<sub>1</sub>) und (3<sub>2</sub>) wird Genüge geleistet, wenn diese Bedingungen für je zwei Glieder mit dem gleichen Index  $k$  erfüllt werden, wenn also für  $x = x_i$  auch

$$\left. \begin{aligned} X_{i+1,k} T_{i+1,k} &= X_{ik} T_{ik}, \\ Q_{i+1,k} T_{i+1,k} &= Q_{ik} T_{ik} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wird.

Da nun aber zur Zeit  $t = 0$   $T_{i+1,k} = T_{ik} = 1$  ist, so muß auch allgemein  $T_{i+1,k} = T_{ik} = T_k$  sein. Nun ist aber  $T_{ik} = e^{-m_{ik}^2 t}$ . Hieraus folgt, daß

$$m_{i+1,k} = m_{ik} = m_k \quad (10)$$

ist. Die  $m_k$  sind Wurzeln einer später zu bestimmenden Gleichung.

Die Gleichungen (9) lauten nun einfacher:

$$\left. \begin{aligned} X_{i+1,k} &= \bar{X}_{ik} \\ Q_{i+1,k} &= \bar{Q}_{ik} \end{aligned} \right\} \text{ für } x = x_i. \quad (11)$$

Setzt man die entsprechenden Glieder der Gl. (8) in (11) ein, so folgt:

$$\left. \begin{aligned} A_{i+1,k} &= \bar{X}_{ik}, \\ B_{i+1,k} &= \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} \cdot m_k}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$\left. \begin{aligned} X_{i+1,k} &= \bar{X}_{ik} \cos \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i) + \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} \cdot m_k} \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i), \\ Q_{i+1,k} &= -\bar{X}_{ik} b_{i+1} m_k \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i) + \bar{Q}_{ik} \cos \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i), \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{X}_{i+1,k} &= \bar{X}_{ik} \cos \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x_{i+1} - x_i) + \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} \cdot m_k} \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x_{i+1} - x_i), \\ \bar{Q}_{i+1,k} &= -\bar{X}_{ik} b_{i+1} m_k \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x_{i+1} - x_i) + \bar{Q}_{ik} \cos \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x_{i+1} - x_i). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Es stehen auf der rechten Seite der Gl. (14) nur konstante Größen, und man hat damit eine Reduktionsformel für die  $\bar{X}_{ik}$ ,  $\bar{Q}_{ik}$  gewonnen, die sich somit alle auf die Größen  $\bar{X}_{1k}$ ,  $\bar{Q}_{1k}$  zurückführen lassen.

Die Gleichungen (15) sind nach Art einer symmetrischen Vierpolgleichung aufgebaut, und ihre gemeinsame Determinante ist wie bei diesen gleich 1. Ferner besteht wie bei allen Vierpolen eine einfache quadratische Beziehung, denn es ist:

$$X_{i+1,k}^2 + \left( \frac{Q_{i+1,k}}{b_{i+1} \cdot m_k} \right)^2 = \bar{X}_{i+1,k}^2 + \left( \frac{\bar{Q}_{i+1,k}}{b_{i+1} \cdot m_k} \right)^2 = \bar{X}_{ik}^2 + \left( \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} \cdot m_k} \right)^2 = \text{konst.} = \Theta_{i+1,k}^2. \quad (15)$$

Setzt man:

$$\left. \begin{aligned} \bar{X}_{ik} &= \Theta_{i+1,k} \sin l_{ik}, \\ \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} m_k} &= \Theta_{i+1,k} \cos l_{ik}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

so lauten die Gleichungen (13):

$$\left. \begin{aligned} X_{i+1,k} &= \Theta_{i+1,k} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i) + l_{ik} \right], \\ Q_{i+1,k} &= m_k \cdot b_{i+1} \cdot \Theta_{i+1,k} \cos \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_{i+1}}} (x - x_i) + l_{ik} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Wendet man diese Schreibart auf die Gleichungen (16) an, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \bar{X}_{ik} &= \Theta_{ik} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right] = \Theta_{i+1,k} \sin l_{ik}, \\ \frac{\bar{Q}_{ik}}{b_{i+1} \cdot m_k} &= \frac{b_i}{b_{i+1}} \cdot \Theta_{ik} \cos \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right] = \Theta_{i+1,k} \cos l_{ik}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Hieraus folgt weiter:

$$\Theta_{i+1,k} = \Theta_{1k} \frac{\prod_{i=1}^i \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right]}{\prod_{i=1}^i \sin l_{ik}} = \Theta_{1k} \frac{b_1}{b_{i+1}} \frac{\prod_{i=1}^i \cos \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right]}{\prod_{i=1}^i \cos l_{ik}}. \quad (19)$$

$$\operatorname{tg} l_{ik} = \frac{b_{i+1}}{b_i} \operatorname{tg} \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right]. \quad (20)$$

Hiermit sind die Grenzbedingungen erfüllt, und es gilt nun den Randbedingungen Gl. (4) Genüge zu leisten. Da diese unabhängig von der Zeit sind, braucht man nur die koordinatenabhängigen Teile ins Auge zu fassen. Es muß also

$$\left. \begin{aligned} X_{1k} &= \Theta_{1k} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} (x - x_0) + l_{0k} \right] = 0 \quad \text{für } x = 0, \\ Q_{nk} &= \Theta_{nk} m_k b_n \cos \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_n}} (x - x_{n-1}) + l_{n-1,k} \right] = 0 \quad \text{für } x = x_n \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

sein. Daraus folgt:

$$X_{1k} = \Theta_{1k} \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} x \quad l_0 = x_0 = 0, \quad (22)$$

$$\frac{2k-1}{2} \pi = \frac{m_k}{\sqrt{a_n}} (x_n - x_{n-1}) + l_{n-1,k} \quad k = 1, 2 \dots \infty. \quad (23)$$

Die Gl. (23) in Verbindung mit den  $(n-1)$  Gl. (20) gestatten uns, die unendlich vielen Wurzeln  $m_k$  zu bestimmen.

Die  $l_{ik}$  sind dabei eindeutig bis auf vielfache von  $\pi$  bestimmt. Auf das endgültige Resultat übt diese Mehrdeutigkeit aber keinen Einfluß aus. Es können deshalb bei Gl. (20) auch die  $l_{ik}$  demselben Quadranten angehören wie die  $\frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x_i - x_{i-1}) + l_{i-1,k}$ . Es wird dann im Falle, daß alle Schichten aus demselben Stoff bestehen,

$$l_i = \frac{m_k}{\sqrt{a}} x_i,$$

und die Gl. (23) geht in die bekannte Wurzelgleichung des homogenen Körpers über

$$\frac{m_k}{\sqrt{a}} x_n = \frac{2k-1}{2} \pi. \quad k = 1, 2 \dots \infty$$

Um die letzten Gleichungen verständlicher zu machen, seien für einen Dreischichtenkörper die Temperaturfunktionen  $\vartheta_{ik}$  und die Bedingungsgleichungen für die Wurzeln gebracht. Sie lauten:

1) die Temperaturfunktionen

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{1k} &= \Theta_{1k} \sin \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} x \cdot e^{-m_k^2 t}, & 0 \leq x \leq x_1 \\ \vartheta_{2k} &= \Theta_{1k} \frac{\sin \frac{m_k}{a_1} x_1}{\sin l_{1k}} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_2}} (x - x_1) + l_{1k} \right] e^{-m_k^2 t}, & x_1 \leq x \leq x_2 \\ \vartheta_{3k} &= \Theta_{1k} \frac{\sin \frac{m_k}{a_1} x_1 \cdot \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_2}} (x_2 - x_1) + l_{1k} \right]}{\sin l_{1k} \sin l_{2k}} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_3}} (x - x_2) + l_{2k} \right] e^{-m_k^2 t}, & x_2 \leq x \leq x_3 \end{aligned} \right\} (24)$$

2) die Wurzelgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} l_{1k} &= \frac{b_2}{b_1} \operatorname{tg} \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} x_1, \\ \operatorname{tg} l_{2k} &= \frac{b_3}{b_2} \operatorname{tg} \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_2}} (x_2 - x_1) + l_{1k} \right], \\ \frac{2k-1}{2} \pi &= \frac{m_k}{\sqrt{a_3}} (x_3 - x_2) + l_{2k} \quad k = 1, 2 \dots \infty. \end{aligned} \right\} (25)$$

Es bleibt noch übrig, die Anfangsbedingungen (5) zu erfüllen. Um keine neuen Bezeichnungen einführen zu müssen, seien im folgenden unter  $X_{ik}$ ,  $Q_{ik}$  und  $\Theta_{ik}$  dieselben Größen wie in Gl. (18) und (19) aber ohne die allen gemeinsame Konstante  $\Theta_{1k}$  verstanden, für die wir fernerhin einfach  $\Theta_k$  schreiben wollen, da sie vom ersten Index unabhängig ist. Nach Gl. (4) soll nun sein:

$$f_i(x) = \Theta_1 X_{i1} + \Theta_2 X_{i2} + \Theta_3 X_{i3} + \dots \quad (26)$$

Es seien nun  $m_k$  und  $m_l$  zwei verschiedene Wurzeln der Gl. (23). In die Gl. (6<sub>1</sub>) eingesetzt, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} &= -\frac{m_k^2}{a_i} X_{ik}, \\ \frac{\partial^2 X_{il}}{\partial x^2} &= -\frac{m_l^2}{a_i} X_{il}. \end{aligned}$$

Multipliziert man die obere Gleichung mit  $X_{il}$ , die untere mit  $X_{ik}$ , subtrahiert sie voneinander und integriert zwischen den Grenzen  $x_{i-1}$  bis  $x_i$ , so folgt:

$$\frac{m_l^2 - m_k^2}{a_i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} X_{ik} X_{il} dx = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left( X_{il} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} - X_{ik} \frac{\partial^2 X_{il}}{\partial x^2} \right) dx = \left[ X_{il} \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} - X_{ik} \frac{\partial X_{il}}{\partial x} \right]_{x_{i-1}}^{x_i}. \quad (27)$$

Wir multiplizieren beide Seiten der Gl. (27) noch mit einer Konstanten  $L_i$  und summieren über den Index  $i$ .

$$(m_l^2 - m_k^2) \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{a_i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} X_{ik} X_{il} dx = \sum_{i=1}^n L_i \left[ X_{il} \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} - X_{ik} \frac{\partial X_{il}}{\partial x} \right]_{x_{i-1}}^{x_i}. \quad (28)$$

Die rechte Seite der Gl. (28) wird infolge der Grenz- und Randbedingungen Gl. (3) und Gl. (4) gleich Null, wenn  $L_i = \lambda_i$  ist. Hieraus ergibt sich ohne weiteres die Entwicklung von  $f_i(x)$  in eine Fourier-ähnliche Reihe nach Eigenfunktionen von  $m_k$ .

Der Koeffizient  $\Theta_k$  wird:

$$\Theta_k = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{a_i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} f_i(x) X_{ik} dx}{\sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i}{a_i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} X_{ik}^2 dx} \quad (29)$$

Zur bequemerem Berechnung und um einen geschlossenen Ausdruck für  $\Theta_k$  zu erhalten, formen wir die Gl. (29) noch mit Hilfe der Gl. (6<sub>1</sub>) um. Wir multiplizieren zunächst Zähler und Nenner von Gl. (29) mit  $m_k^2$ . Es ist dann:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{m_k^2}{a_i} X_{ik} f_i(x) dx}{\sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{m_k^2}{a_i} X_{ik}^2 dx} = \frac{\sum_{i=1}^n -\lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} f_i(x) dx}{\sum_{i=1}^n -\lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} X_{ik} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} dx} \quad (30)$$

Durch partielle Integration wird bei Berücksichtigung der Grenz- und Randbedingungen (3) und (4) für den Nenner:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{m_k^2}{a_i} X_{ik}^2 dx &= \sum_{i=1}^n -\lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} X_{ik} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} dx = \sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left( \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} \right)^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \sum_{x=1}^i \lambda_i \int \left[ \left( \lambda_i \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} \right)^2 + \left( \lambda_i m_k \frac{X_{ik}}{\sqrt{a_i}} \right)^2 \right] dx. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Nun ist aber nach Gl. (15)

$$\left( \lambda_i \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} \right)^2 + \left( \lambda_i m_k \frac{X_{ik}}{\sqrt{a_i}} \right)^2 = Q_{ik}^2 + (b_i m_k X_{ik})^2 = m_k^2 b_i^2 \Theta_{ik}^2 = \text{konst.}$$

Die Integrationen des Nenners lassen sich also ausführen und man erhält:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i} \int_{x_{i-1}}^{x_i} [Q_{ik}^2 + (b_i m_k X_{ik})^2] dx &= \frac{m_k^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{b^2}{\lambda_i} \Theta_{ik}^2 \cdot (x_i - x_{i-1}) \\ &= \frac{m_k^2}{2} \sum_{i=1}^n c_i (x_i - x_{i-1}) \Theta_{ik}^2 = \frac{m_k^2}{2F} \sum_{i=1}^n C_i \Theta_{ik}^2. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Gehorchen die  $f_i(x)$  den Grenzbedingungen (3) und der Randbedingung (4<sub>1</sub>), so läßt sich auch der Zähler der rechten Seite von Gl. (30) durch partielle Integration vereinfachen. Es wird in diesem Falle

$$\sum_{i=1}^n -\lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial^2 X_{ik}}{\partial x^2} f_i(x) dx = \sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} f_i(x) dx. \quad (33)$$

Für die Abkühlung aus dem stationären Zustand gilt:

$$\lambda_i f_i(x) = \text{konst.} = \frac{Q_0}{F} = \frac{\vartheta_0}{F \cdot R}, \quad (34)$$

daraus folgt:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} f_i(x) dx = \frac{\vartheta_0}{F \cdot R} \sum_{i=1}^n \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial X_{ik}}{\partial x} dx = \frac{\vartheta_0}{F \cdot R} \Theta_{nk} \cdot (-1)^{k-1}. \quad (35)$$

<sup>1)</sup> Bei dem entsprechenden Zylinder- oder Kugelproblem hat man unter dem Integralzeichen  $x dx$  bzw.  $x^2 dx$  statt  $dx$  zu setzen.

Setzt man die Ausdrücke (32) und (35) in Gl. (30) ein, so wird:

$$\Theta_k = \frac{2\vartheta_0}{R} \cdot (-1)^{k-1} \frac{\tau_k \Theta_{nk}}{\sum_{i=1}^n C_i \Theta_{ik}^2}, \tag{36}$$

wobei  $\Theta_{1k} = 1$  ist; und die Temperaturverteilungsfunktion  $\vartheta_i$  lautet:

$$\vartheta_i = \frac{2\vartheta_0}{R} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\tau_k \Theta_{nk} \Theta_{ik}}{\sum_{i=1}^n C_i \Theta_{ik}^2} \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_i}} (x - x_{i-1}) + l_{i-1,k} \right] \cdot e^{-\frac{t}{\tau_k}}. \quad x_{i-1} \leq x \leq x_i \tag{37}$$

Hiermit ist die gestellte Aufgabe gelöst. Die Fourier-ähnlichen Reihen sind analog aufgebaut wie die des entsprechenden homogenen Problems. So gehören alle Kurvenstücke des ersten Gliedes einer jeden Reihe dem ersten Quadranten an. Jedoch wechselt von Schicht zu Schicht die Amplitude, Phase und Periodenlänge. Das Entsprechende gilt für die weiteren Glieder.

Im Falle des homogenen Körpers sind in der Gl. (37) die  $\Theta_{ik}$  gleich eins. Hinzu kommt die schon erwähnte Wurzelgleichung:

$$\frac{m_k}{\sqrt{a}} x_n = \frac{2k-1}{2} \pi, \quad k = 1, 2 \dots \infty$$

die sich auch in folgender Form schreiben läßt:

$$\frac{m_k}{\sqrt{a}} x_n = \frac{1}{\sqrt{\tau_k}} \sqrt{\frac{c x_n^2 F}{\lambda \cdot F}} = \sqrt{\frac{RC}{\tau_k}} = \frac{2k-1}{2} \pi. \quad k = 1, 2 \dots \infty \tag{38}$$

Die Gl. (37) geht dann in die bekannte Form

$$\vartheta = \frac{8\vartheta_0}{\pi^2} \sum \frac{(-1)^{k-1}}{(2k-1)^2} \sin \left( \frac{2k-1}{2} \pi \cdot \frac{x}{x_n} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad k = 1, 2 \dots \infty \tag{39}$$

über.

Dieselbe Art für die Entwicklung der Fourier-ähnlichen Reihe gilt auch für die allgemeinere Randbedingung

$$-q_n = h \cdot \vartheta_n \quad \text{für } x = x_n, \tag{40}$$

da auch in diesem Falle die rechte Seite der Gl. (28) für  $L_i = \lambda_i$  gleich Null wird. Es ändert sich lediglich die Wurzelgleichung (23).

In einer ähnlichen Weise läßt sich die Aufgabe auch für Zylinderkoordinaten usw. lösen.

### C. Beispiel.

Zur Ergänzung des Vorhergehenden sei ein praktisches Beispiel für einen Dreischichtenkörper durchgerechnet. Jede Schicht habe eine Dicke von 0,1 m und einen Querschnitt  $F = 1 \text{ m}^2$ .

Die Wärmekonstanten sind:

	$c_i$ [kcal/m <sup>3</sup> ]	$\lambda_i$ [kcal/(m h Grad)]	$a$ [m <sup>2</sup> /h]	$b$ [kcal/(m <sup>2</sup> Grad h <sup>2</sup> )]
Schicht 1: Eichenholz . . . . .	570	0,18	$3,158 \cdot 10^{-4}$	10,129
„ 2: Kork . . . . .	19	0,035	$1,842 \cdot 10^{-3}$	0,815
„ 3: Zement . . . . .	540	0,78	$1,44 \cdot 10^{-3}$	20,52

Zuerst hat man die Wurzelgleichungen gemäß Gl. (25) aufzustellen. Sie lauten hier:

$$\left. \begin{aligned} \text{tg } l_{1k} &= 0,080462 \cdot \text{tg } 5,6274 m_k, \\ \text{tg } l_{2k} &= 25,177 \cdot \text{tg } 2,33 m_k + l_{1k}, \\ \frac{2k-1}{2} \pi &= 2,6315 \cdot m_k + l_{2k}. \end{aligned} \right\} \quad k = 1, 2 \dots \infty \tag{42}$$

Zur Lösung dieser gekoppelten Gleichungen betrachtet man die rechte Seite der letzten der drei Gleichungen (41) als eine Funktion  $y(m)$  von  $m$  und zeichnet eine Funktionskurve. Der Schnittpunkt mit den Geraden  $y = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}$  usw. stellen dann Lösungen der Gl. (42) dar. Da gerade an diesen Stellen, wie Bild 43 zeigt, die Kurve sehr steil verläuft, ist es zweckmäßig, diesen Teil in einem vergrößerten Abszissenmaßstab zu zeichnen und graphisch zu interpolieren. Die drei ersten Wurzeln der Gl. (42) sind:

$$m_1 = 0,07234, \quad m_2 = 0,2977, \\ m_3 = 0,83143.$$

Es lassen sich jetzt leicht die Werte  $l_{1k}$  und  $l_{2k}$  und damit die Ausdrücke

$$\Theta_{2k} = \frac{\sin \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} x_1}{\sin l_{1k}}$$

und

$$\Theta_{3k} = \frac{\sin \frac{m_k}{\sqrt{a_1}} x_1 \cdot \sin \left[ \frac{m_k}{\sqrt{a_2}} (x_2 - x_1) + l_{1k} \right]}{\sin l_{1k} \cdot \sin l_{2k}}$$

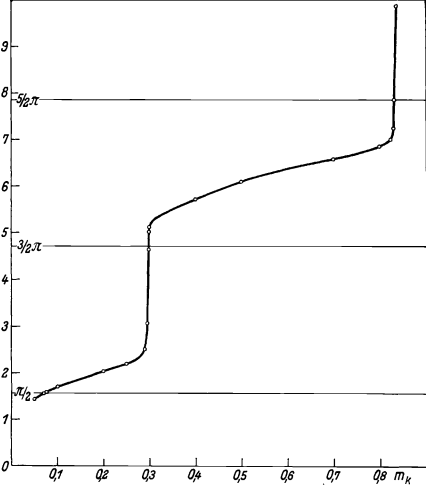


Bild 43. Verlauf der Funktion  $y = 2,6315 m_k + l_{2k}$ .

ausrechnen. Die allen Gliedern gemeinsame Konstante  $\Theta_{1k} = \Theta_k$  wird für den Dreischichtenkörper nach Gl. (36)

$$\Theta_k = \frac{2\vartheta_0}{R} \frac{\tau_k \cdot \Theta_{3k} (-1)^{k-1}}{C_1 + \Theta_{3k}^2 C_2 + \Theta_{3k}^2 C_3} \quad k = 1, 2 \dots \infty \quad (44)$$

Es ergeben sich hieraus für das betrachtete Beispiel folgende Ausdrücke der drei Temperaturverteilungsfunktionen

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_1 &= 0,42066 \sin 4,0709 x \cdot e^{-\frac{t}{191,09}} \\ &\quad - 0,00937 \sin 16,754 x \cdot e^{-\frac{t}{11,28}} + \dots & 0 \leq x \leq 0,1 \\ \vartheta_2 &= 4,8035 \sin [1,6855(x - 0,1) + 0,03468] e^{-\frac{t}{191,09}} \\ &\quad - 0,01533 \sin [6,9371(x - 0,1) + 2,4878] e^{-\frac{t}{11,28}} + \dots & 0,1 \leq x \leq 0,2 \\ \vartheta_3 &= 0,9874 \sin [1,9036(x - 0,2) + 1,3804] e^{-\frac{t}{191,09}} \\ &\quad - 0,000862 \sin [7,8348(x - 0,2) + 3,9291] e^{-\frac{t}{11,28}} + \dots & 0,2 \leq x \leq 0,3 \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Die Reihen konvergieren auch ohne die Dämpfungsglieder sehr rasch. Schon das erste Glied gibt für  $t = 0$  recht gut die Temperaturkurve der stationären Anfangsverteilung wieder, wie Bild (46) zeigt.

Die zeitliche Abkühlung erfolgt hauptsächlich gemäß der Exponentialfunktion des ersten Gliedes, wie sich ohne weiteres aus den Gl. (45) ergibt.

Rechnet man die Zeitkonstante  $\tau_1$  für einen gleich großen homogenen Körper aus, dessen Gesamtwärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität ebenso groß ist wie die



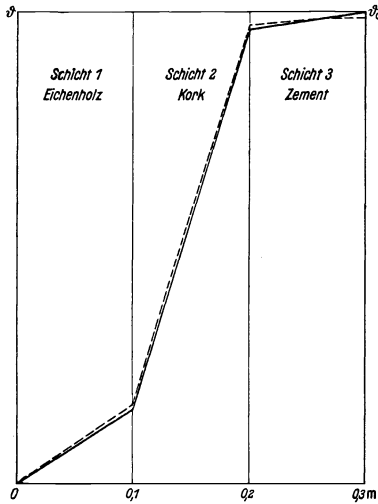


Bild 46.

— Stationäre Anfangsverteilung der Temperatur; - - - Verteilung der Temperatur, berechnet nach dem ersten Glied der Gleichungen (45) für die Zeit  $t = 0$ .

eine geschlossene Lösung abgeleitet. Ein durchgerechnetes Beispiel am Schluß ergänzt die vorhergehenden Ausführungen.

des betrachteten Dreischichtenkörpers, so erhält man für die Zeitkonstante des ersten Gliedes einen kleineren Wert  $\tau_1 = 162$ . Die langsamere Abkühlung des geschichteten Körpers ist dadurch bedingt, daß als dritte Schicht Zement mit einer relativ großen Wärmekapazität benutzt wurde, dessen Wärmeinhalt sich durch den hohen Wärmewiderstand des Korkes nur langsam ausgleichen kann.

### Zusammenfassung.

Es wird der Temperatúrausgleich eines Körpers rechnerisch untersucht, der sich aus einer beliebigen Anzahl paralleler Schichten gleichen Querschnittes zusammensetzt, und dessen einzelne Schichten verschiedene Wärmekonstanten aufweisen. Für den besonderen Fall der Abkühlung von einer stationären Anfangsverteilung der Temperatur aus wird für die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung

# Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes.

Von Bodo von Borries und Ernst Ruska.

Mit 5 Bildern.

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG zu Siemensstadt.

Eingegangen am 25. Februar 1938.

## Einleitung.

Die neuen Instrumente stellen eine Weiterentwicklung des 1933 von dem einen von uns gebauten ersten magnetischen Übermikroskops [1]<sup>1)</sup> in Richtung der Vorschläge dar, die wir in einer früheren Arbeit [2] gemacht haben. 1933 mußte der Bau besserer Instrumente unterbleiben, Anfang 1937 aber kamen infolge der Bemühungen der Verfasser neue Entwicklungsarbeiten in Fluß, nachdem auf ihren Vorschlag eine neue Entwicklungsstelle im Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG eingerichtet worden war.

Im Zuge dieser Arbeiten wurde zunächst ein Versuchsgerät entwickelt, dessen Ansicht in Bild 1 mit dem links daneben dargestellten Schema des zweistufigen magnetischen Übermikroskops wiedergegeben ist. Das Instrument entspricht im wesentlichen der üblichen bekannten Bauart; die Elektronenspannung beträgt 60 bis 80 kV. Besonderer Wert wurde beim Entwurf des neuen Instrumentes auf eine erhöhte Bequemlichkeit beim Mikroskopieren und auf eine Verbesserung der Vergrößerungsleistung gelegt.

## Vorgang des Mikroskopierens.

Nach Herstellung der Betriebsbereitschaft des Instrumentes, wozu vom luftgefüllten Zustand ab bei kalter Diffusionspumpe 20 und bei heißer Diffusionspumpe nur 5 min erforderlich sind, wird zunächst durch Einschalten der Hochspannung ein Kathodenstrahl erzeugt. Dieser wird mit Hilfe der allseitig einstellbaren Kondenserspule auf ein Probeobjekt gelenkt, wozu man zweckmäßigerweise ein feines Drahtnetz verwendet.

Sodann wird der Strom in der Objektivspule einreguliert, bis auf dem Zwischenbildeleuchtschirm ein annähernd scharfes Bild des von den Kathodenstrahlen durchsetzten Objektes entsteht. Der Zwischenbildeleuchtschirm ist zu diesem Zwecke ebenso

---

<sup>1)</sup> Wir benutzen künftig für dasjenige magnetische Elektronenmikroskop, dessen Bilder größere Auflösungen als die des Lichtmikroskopes zeigen, das Wort Übermikroskop, um es von anderen, insbesondere den elektrischen Elektronenmikroskopen, zu unterscheiden.

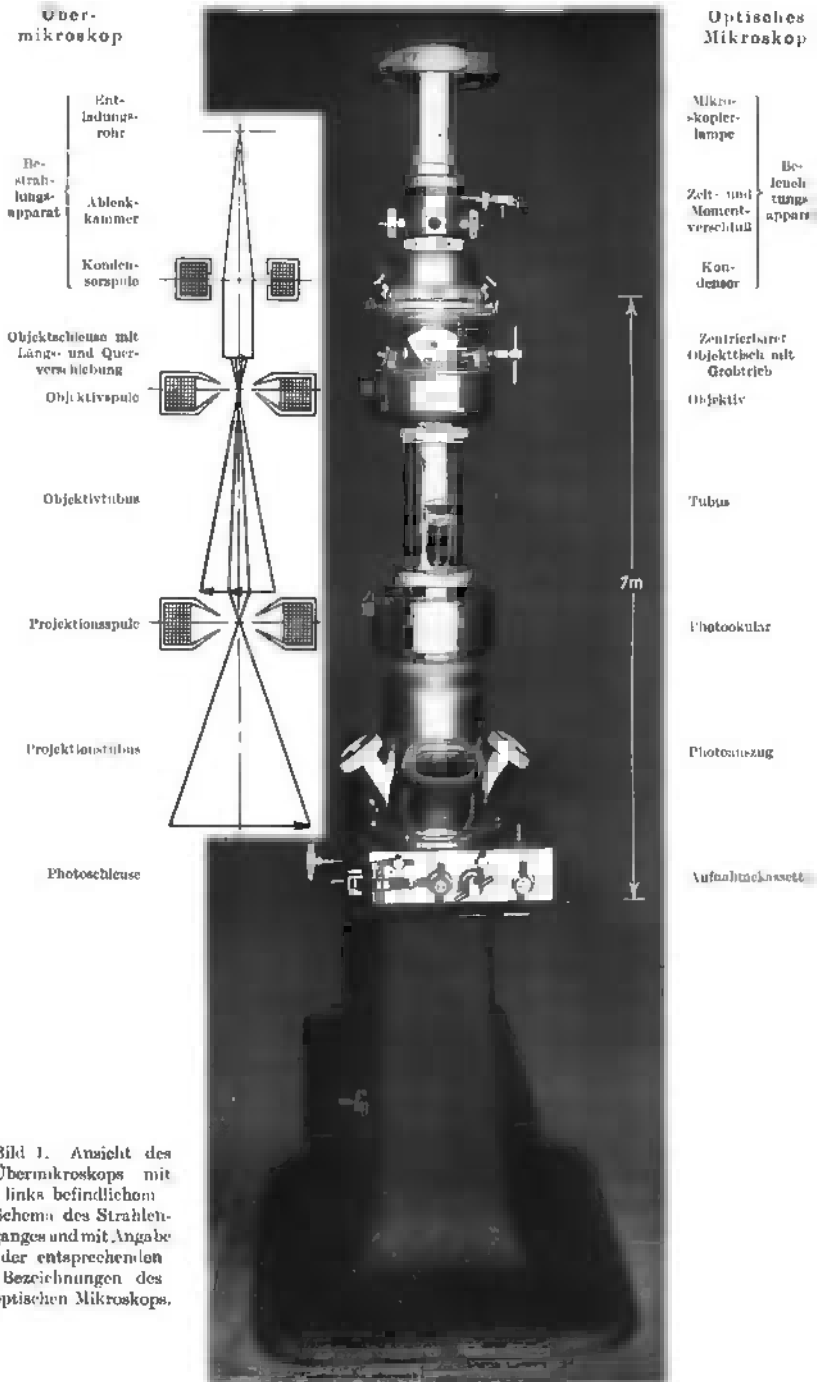


Bild 1. Ansicht des Übermikroskops mit links befindlichem Schema des Strahlenganges und mit Angabe der entsprechenden Bezeichnungen des optischen Mikroskops.

wie der endgültige Leuchtschirm so angeordnet, daß er von der Einfallseite der Elektronen her in natürlicher Blickrichtung schräg von oben von mehreren Beobachtern gleichzeitig betrachtet werden kann. Ist das Zwischenbild eingestellt, so schaltet man die Projektionsspule ein und beobachtet nun das endgültige Bild. Alle zur Bedienung des Mikroskops notwendigen Schalter, Meßinstrumente und Regelwiderstände sind auf Schalttafeln zusammengefaßt, die sich in bequemer Lage zum Beobachter befinden, so daß man vor dem Hauptleuchtschirmfenster sitzend einregeln kann.

Ist so der Strahlengang im Elektronenmikroskop zur Aufnahme richtig eingestellt, so kann man nach Abschaltung der Strahlspannung das Objekt wechseln. Zu diesem Zweck ist eine Objektschleuse vorhanden, die es gestattet, ohne Störung des Vakuums beliebige Objekte ein- und wieder auszuschleusen. Das Objekt (meist eine Objektträgerfolie auf einer Objektträgerblende) wird bei der vorliegenden Versuchsausführung an der Stirnseite einer Patrone befestigt, die durch ein schräg nach unten führendes Loch auf der Vorderseite der Schleuse in die als Schleusenraum dienende Bohrung eines Hahnkükens [3] eingeführt wird. Dieses wird daraufhin gedreht, bis seine Bohrung mit der Gerätechse zusammenfällt und damit das Objekt in das Vakuum hineingebracht ist. Der gesamte Vorgang der Objektschleusung dauert nur 1 min. Ist er beendet, so wird die Strahlspannung wieder eingeschaltet, wonach sofort Zwischenbild und endgültiges Bild auf ihren Leuchtschirmen erscheinen, und zur Aufnahme nur noch Kondensor- und Objektivspule leicht nachgeregelt zu werden brauchen. Man kann daher in einer Stunde zahlreiche Aufnahmen machen. Blindaufnahmen erwiesen sich bei den bisher erzielten Vergrößerungen (bis 20000fach linear) noch nicht als unbedingt notwendig.

Die Schleuse ist mit einer Vorrichtung vereinigt, die es gestattet, das Objekt zu kühlen und unter Vakuum während der Beobachtung der Bilder in seiner axialen Lage und in einer Ebene genau senkrecht zur Achse zu verschieben. Man hat also wie im Lichtmikroskop einen Grobtrieb und einen Kreuztisch. Die beschriebene Anordnung ermöglicht es, jedes beliebige Gebiet des Objektes vor die Mitte des Objektivs zu bringen. Beobachtet man bei der Objektverschiebung den Zwischenbildschirm, so sieht man, daß sich das Zwischenbild auf dem Schirm bewegt. Man kann also die für die endgültige Vergrößerung besonders interessierenden Gebiete heraussuchen, über das in der Mitte des Zwischenbildleuchtschirms angebrachte Loch bringen und damit der zweiten Vergrößerungsstufe zuführen. Merkt man sich im Zwischenbild die relative Lage des zu untersuchenden Bildfeldteiles zum Rand der Objektträgerblende, so kann man diese Stelle nachher leicht im Lichtmikroskop wiederfinden. Die Objektträgerblende ist so ausgebildet, daß die Objektfolie mit dem Träger auch noch bei hohen Vergrößerungen im Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Zum bequemen Mikroskopieren besitzt man eine große Anzahl von Objektträgerblenden verschiedenen Durchmessers ( $0,03 \cdot \cdot \cdot 0,3$  mm), auf denen das Objekt mit jeweils verschiedener Technik aufgebracht wird.

Da das Instrument mit Innenaufnahme arbeitet, war es nötig, noch eine zweite Schleuse zur Einbringung des photographischen Materials vorzusehen. Bei der gewählten Konstruktion wird die Tätigkeit des Mikroskopierens durch den Vorgang der Plattenschleusung nur 3 min lang unterbrochen.

Um die Bestrahlung des Objektes nur auf die Zeit beschränken zu können, während der man beobachtet oder aufnimmt, ist oberhalb der Objektschleuse eine Ab-

lenkkammer angebracht, in der der Strahl durch Ablenkplatten über einer Sperrblende abgelenkt wird. Durch außen oder innen angebrachte Spulen läßt sich hier auch eine magnetische Ablenkung verwenden. Der Strahl kann dabei über einen Spiegel auf dem Sperrblendenrand beobachtet werden. Mit der gewählten Verbindung von Ablenkammer und Kondenserspule ist jede gewünschte Dosierung der Bestrahlungszeit bei der gewünschten Strahlapertur und bei der zur Beobachtung oder Aufnahme passenden Strahlintensität möglich.

Bei der vorliegenden Versuchsausführung ist erstmalig eine Vorrichtung zur Scharfeinstellung des elektronenoptischen Endbildes mittels Lupe [4] oder Lichtmikroskop angebracht, deren Notwendigkeit sich aus den folgenden Überlegungen ergibt. Wenn man, wie bereits früher vorgeschlagen [5], zur Verminderung der Objektbelastung eine optische Weitervergrößerung sehr scharfer elektronenoptischer Bilder vornehmen will, so muß man diese schärfer einstellen, als man mit dem Auge auflösen kann. Das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges beträgt etwa  $\frac{1}{10}$  mm, während das Auflösungsvermögen geeigneter photographischer Platten  $\frac{1}{100}$  mm beträgt. Die bis zu dieser Grenze scharfen Elektronenbilder kann man nachträglich optisch auf das 10fache vergrößern. Die Objektbelastung ist bei diesem Verfahren offenbar nur  $\frac{1}{100}$  derjenigen Belastung, die eintreten würde, wenn man die gesamte Vergrößerung elektronenoptisch durchführen würde.

Dieser Vorschlag unterscheidet sich erheblich von einem früheren [6], wonach das Leuchtschirmbild durch ein Mikroskop beobachtet und über das Mikroskop photographiert werden sollte, weil damals der elektronenoptischen Vergrößerung enge Grenzen gesetzt zu sein schienen. Diese Maßnahme verschlechtert aber die energetischen Verhältnisse gegenüber einer durchgehenden elektronenoptischen Vergrößerung bis zum endgültigen Bild, weil dabei der ungünstige Wirkungsgrad des Phosphors eingeht und außerdem das Lichtmikroskop nicht in der Lage ist, den gesamten vom Phosphor ausgehenden Lichtstrom der photographischen Platte zuzuführen.

### Erhöhung der Vergrößerungsleistung.

Die magnetischen Linsen wurden so weit verbessert, daß im Objektiv bei 80 kV Strahlspannung eine Brennweite von  $5,4 \text{ mm}^1$ ) und in der Projektionsspule eine Brennweite von 1,0 mm erreicht wird. Bei 400 mm Bildweite in beiden Stufen ergibt dies in der ersten Stufe eine Vergrößerung von 75 und in der zweiten Stufe eine Vergrößerung von 400, zusammen eine Vergrößerung von ungefähr 30000. Die magnetischen Linsen sind nach dem Prinzip der bekannten Polschuhsulen ausgebildet. Die jetzige, gegenüber dem früheren Stand erzielte Verbesserung beruht auf Verwendung von Werkstoffen mit besonders hoher magnetischer Sättigung und auf geeigneter Formgebung. Ausnutzbar ist eine solche hohe Vergrößerung nur, wenn alle Spannungen und Ströme am Mikroskop peinlich genau konstant gehalten werden [7].

### Bildentstehung.

Schwärzungsunterschiede im Bilde kommen bekanntlich dadurch zustande, daß die nahezu parallel auf das Objekt treffende Strahlung von den Objektteilen größerer Dicke oder Dichte in einen größeren Winkel hineingestreut wird. Wegen der kleinen

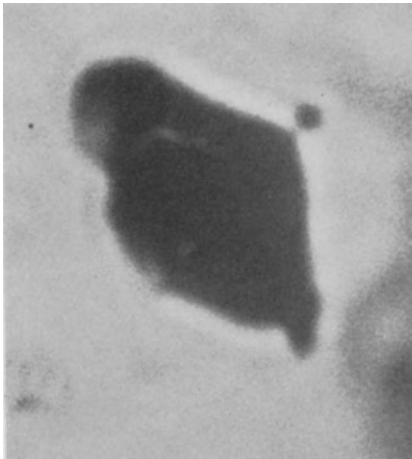
<sup>1)</sup> Inzwischen wurde beim Objektiv eine Brennweite von 2,8 mm ohne Beeinträchtigung der Objektbeweglichkeit erreicht.

Apertur der Objektivblende gegen die Dingpunkte ( $0,01 \cdots 0,1$ ) kommen deshalb von den Punkten größerer Massendicke (durchstrahlte Dicke · Dichte) weniger Elektronen durch das Objektiv, d. h. der entsprechende Bildpunkt wird geringer bestrahlt als der einem durchlässigen Dingpunkt zugeordnete Bildpunkt, welcher keine so wesentliche Streuung der auftreffenden Strahlung bewirkt.

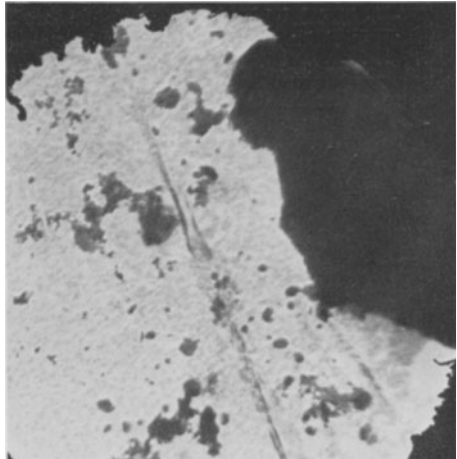
Ein großer Vorteil des übermikroskopischen Bildes gegenüber dem mikroskopischen ist seine viel größere Tiefenschärfe infolge der sehr viel geringeren Eingangsapertur. Die so trotz höherer Vergrößerung zustande kommende bessere Tiefenschärfe erlaubt es, eine ganze Objektfolie mittels der mechanischen Querverschiebung abzusuchen, ohne mechanisch oder elektrisch nachfokussieren zu müssen. Da beim Übermikroskop die geringe Eingangsapertur zwecks Kontrasterzielung stets vorhanden sein muß, wird auch der Vorteil der großen Tiefenschärfe dort immer erhalten bleiben.

### Übermikroskopische Aufnahmen.

Die folgenden Bilder sind mit einer Glühkathode als Strahlenquelle erhalten. — Die Bilder 2a und b zeigen zum Zwecke einer sinnfälligen Darstellung des gegenüber



2a) Lichtbild. Aufnahme 1000fach.  
Nachvergrößerung 9,4fach.  
Gesamtvergrößerung 9400fach.



2b) Elektronenbild. Aufnahme 7400fach.  
Nachvergrößerung 1,49fach.  
Gesamtvergrößerung 11000fach.

Bild 2a und b. Kollargol auf Kollodiumfolie.

dem Lichtmikroskop erzielten Fortschrittes den gleichen Gegenstand in der gleichen etwa 10000fachen Vergrößerung, und zwar a) lichtmikroskopisch 1000fach, Nachvergrößerung 9,4fach; und b) elektronenmikroskopisch 7400fach, Nachvergrößerung 1,49fach. Es handelt sich um eine Aufnahme von mit Eiweiß vermengtem kolloidalem Silber (Kollargol). Das Präparat ist ebenso wie die anderen Kolloide der Bilder 3 und 4 aus wässriger Lösung auf einer Kollodiumfolie von etwa 20 m $\mu$  Dicke aufgetrocknet. Das Lichtbild ist mit 90facher, homogener Ölimmersion bei geradem Licht gewonnen. Es stellt keine Grenzleistung dar, sondern das, was mit normalem Aufwand im Laboratorium erreichbar ist. Beeinträchtigt ist die Aufnahme 2a noch

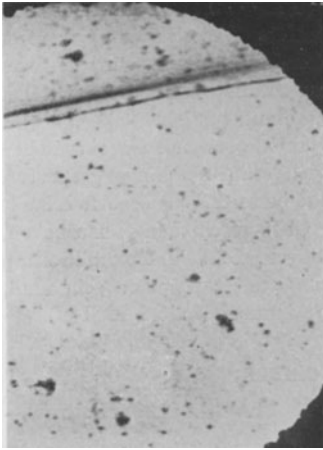
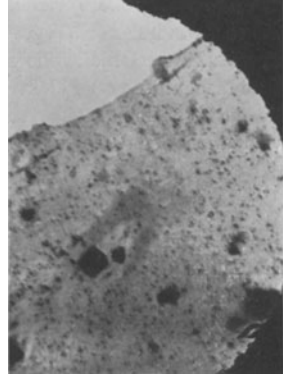


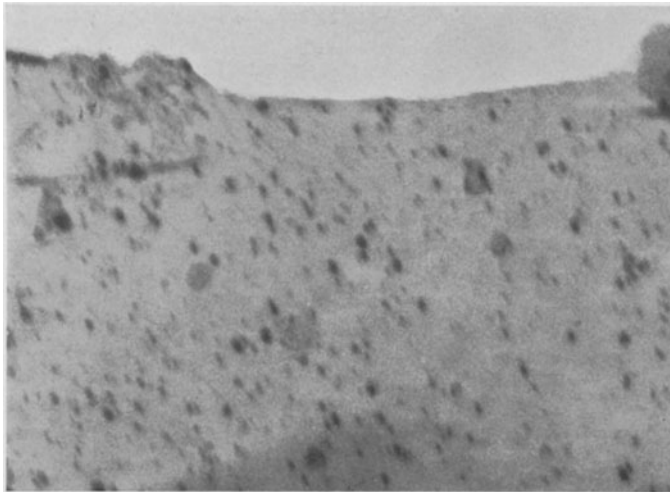
Bild 3. Kolloidales Gold (Heyden).  
Elektronenoptisch 19000fach.

die lichtoptische Aufnahme nur noch andeutungsweise gefleckte Gebiete zeigt.

dadurch, daß sich die einzelnen Objektteile in verschiedener Ebene befinden, was wegen der großen Tiefenschärfe der elektronenoptischen Abbildung bei Bild 2b nicht zu Unschärfen Anlaß gibt. Wenn demnach auch der lichtmikroskopischen Aufnahme noch eine gewisse Verbesserungsmöglichkeit zuzusprechen ist, so erkennt man doch klar die Überlegenheit des Übermikroskopes daran, daß die Gebilde auf dem Grunde der Folie sich noch völlig in ihre Einzelheiten auflösen, während



4 a) elektronenoptisch 16500 fach.



4b) 3,6fache Nachvergrößerung eines Teiles von Bild 4a. Gesamtvergrößerung 60000fach.  
Bild 4a und 4b. Argosubtil.

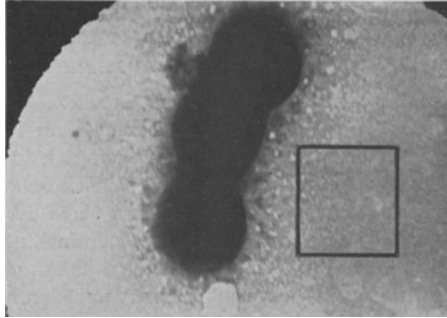
Ein anderes kolloidales System ist in Bild 3 untersucht. Es zeigt kolloidales Gold der Firma Heyden. Von der Herstellerin wurde uns nach ultramikroskopischen und röntgenographischen<sup>1)</sup> Untersuchungen die Teilchengröße mit 12 bzw. 8  $m\mu$  an-

<sup>1)</sup> Vorläufige, noch nicht völlig festliegende Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Röntgenographie der T. H. Dresden (Prof. Dr. G. Wiedmann).

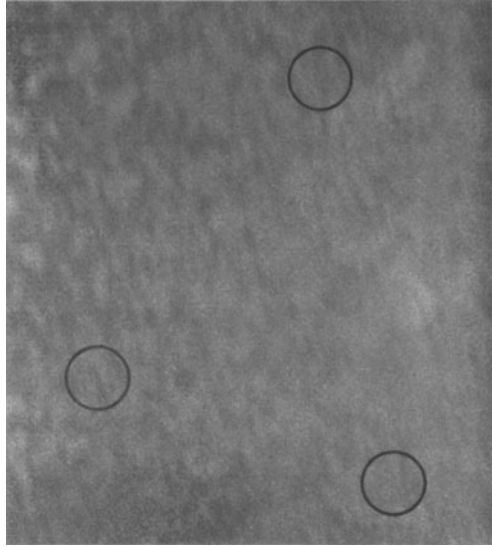
gegeben. Die Aufnahme ergibt die Teilchengröße zu  $10 \cdot \cdot \cdot 50 \mu\mu$ . Vielleicht bestehen die größeren Gebilde aus mehreren primären Kolloidteilchen.

In Bild 4a ist ein anderes medizinisches Präparat, Argosubtil (kolloidales Silber mit Eiweiß) in 16500facher elektronenoptischer Vergrößerung dargestellt, während Bild 4b einen Teil dieser Aufnahme in Nachvergrößerung auf 60000fach zeigt. In dieser Vergrößerung beträgt, wie man leicht nachmessen kann, der Abstand zweier Schwärzungsmaxima an einigen Stellen weniger als  $0,8 \text{ mm}$ , womit für das Übermikroskop ein Auflösungsvermögen von mindestens  $13 \mu\mu$  nachgewiesen ist. — Die Teilchengröße beträgt hier zwischen  $5$  und  $50 \mu\mu$ . Sie ist nicht ganz einwandfrei zu bestimmen, weil das Präparat nicht vollständig gelöst war.

Daß mit dem neuen Gerät auch Bakterien in bisher nicht gezeigtem Maß vergrößert abgebildet werden können, erweist Bild 5. Alle Einzelheiten im Umriß der Kokken, die aus wässriger Lösung auf die Folie aufgetrocknet sind, also im mikroskopischen Sinn als „ungefärbt“ gelten können, treten überaus deutlich in Erscheinung. Besonders eindrucksvoll ist die in der unmittelbaren Umgebung der Kokken auftretende Änderung in der Grundbelegung der Folie. Die auf der Folie sichtbaren Gebilde gehören sicher nicht der Folie an, wie Vergleichsaufnahmen unbeschickter Folien zeigen, die bei diesen Vergrößerungen noch völlig strukturlos und klar sind. Bild 5b bringt eine 5fache Nachvergrößerung eines Teils der 20400fachen Vergrößerung 5a. In dieser nun 100000fachen Vergrößerung sind zwischen zwei Schwärzungsmaxima Abstände von  $1 \text{ mm}$  festzulegen, so daß damit ein Auflösungsvermögen von mindestens  $10 \mu\mu$  nachgewiesen ist.



a) elektronenoptisch 20400fach.



b) 5fache Nachvergrößerung des schwarz umrandeten Teiles von Bild 5a. Die schwarzen Kreise in Bild 5b sind Stellen der besprochenen Auflösung. Gesamtvergrößerung 100000fach.

Bild 5a und b. Staphylococcus aureus.



Herrn H. Schuchmann sind wir für seine wertvolle Mitarbeit bei der Neukonstruktion des Versuchsgerätes, Herrn Dipl.-Ing. H. O. Müller und Herrn Dr. med. H. Ruska für vielfache experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.

### Zusammenfassung.

Die Entwicklung neuer Übermikroskope wurde aufgenommen. Es wurde ein Versuchsgerät entwickelt, das in 2 Stufen vorläufig eine Vergrößerung bis zu 30000 linear bei einer Strahlenspannung von 80 kV liefert. Das Mikroskop ist mit Objekt-schleuse und Photoschleuse ausgerüstet. Das Objekt ist während der Beobachtung sowohl in Richtung der Strahlachse als in der dazu senkrechten Ebene beliebig bewegbar. Einige bereits gewonnene Aufnahmen, die mit einem Glühkathodenrohr als Strahlquelle gewonnen wurden, enthalten eine Auflösung bis zu 10  $\mu$ . Die Aufnahmen zeigen elektronenoptische Vergrößerungen bis 20400; sie stellen weder nach Vergrößerung noch nach Auflösungsvermögen Grenzleistungen dar, vielmehr wird sich beides durch Verbesserung der magnetischen Linsen und weitere Beruhigung der elektrischen Verhältnisse noch erheblich steigern lassen.

### Schrifttum.

1. E. Ruska: Z. Physik **87** (1934) S. 580. Die Anordnung des Übermikroskopes ist erstmalig festgelegt in den deutschen Patentanmeldungen: B. v. Borries u. E. Ruska: deutsche Pat.-Anm. B 154916 VIIIc/21g v. 16. 3. 1932 (Polschuhspule), B. v. Borries u. E. Ruska: deutsche Pat.-Anm. B 159596 VIIIc/21g v. 16. 3. 1932 (Gesamtaufbau). Mit diesem ersten, im Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin stehenden Gerät sind in der Zwischenzeit die den folgenden Arbeiten zugrunde liegenden Untersuchungen durchgeführt: E. Driest u. H. O. Müller: Z. wiss. Mikroskopie **52** (1935) S. 53 — F. Krause: Z. Physik **102** (1936) S. 417 — F. Krause: in Beitr. zur Elektronenoptik S. 55. Leipzig (1937) — F. Krause: Naturwiss. **25** (1937) S. 817 — O. Beischer u. F. Krause: Naturwiss. **25** (1937) S. 825. Im Anschluß an die obengenannte Arbeit sind inzwischen an zwei Stellen ähnliche magnetische Hochleistungsmikroskope, in Belgien von Marton und in England von Martin gebaut worden. L. Marton: Bull. Ac. Belg., Cl. des Sc. **20** (1934) S. 439; **21** (1935) S. 553; **21** (1935) S. 606; **22** (1936) S. 1336; **23** (1937) S. 672. L. C. Martin, R. V. Whelpton u. D. H. Parnum: J. sci. Instrum. **14** (1937) S. 14.
2. B. v. Borries u. E. Ruska: Z. VDI **79** (1935) S. 519. Ein Teil dieser Vorschläge ist inzwischen bereits von Marton in sehr schönen Konstruktionen verwirklicht.
3. E. Ruska: deutsche Pat.-Anm. R 92135 v. 11. 12. 1934.
4. Der Vorschlag, eine Lupe zu verwenden, stammt von Herrn H. O. Müller.
5. E. Ruska: Z. Physik **87** (1934) S. 602.
6. M. Knoll u. E. Ruska: Z. Physik **78** (1932) S. 318.
7. Vgl. auch B. v. Borries u. E. Ruska: Z. Physik **83** (1933) S. 187.

# Übermikroskopische Bakterienaufnahmen.

Von **Bodo von Borries**, **Ernst Ruska** und **Helmut Ruska**.

Mit 16 Bildern.

Mitteilung aus der I. Medizinischen Universitätsklinik der Charité zu Berlin und dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG zu Siemensstadt.

Eingegangen am 25. Februar 1938.

Mit dem in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Übermikroskop wurden verschiedene Bakterien bei bis 21 000facher elektronenoptischer Vergrößerung untersucht, worüber nachstehend berichtet werden soll.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bakterien wurden erstmalig von L. Marton<sup>2)</sup> erhalten. Nach ihm hat kürzlich auch F. Krause<sup>3)</sup> über elektronenoptische Bakterienbilder berichtet. L. Marton zeigte mit Chromsäure fixiertes und mit Fuchsin gefärbtes, auf einer Zellose-schicht liegendes Chromobacterium prodigiosum (750fach elektronenoptisch, nachvergrößert auf 2000fach), F. Krause mit Formalin fixierte Heubazillen auf einem Trägerhäutchen und auf einem gefärbten Trägerhäutchen (2000fach bzw. 2600fach elektronenoptisch). In beiden Fällen beobachtet man außerordentlich kontrastreiche Umrißbilder, die den bisher aus der Lichtmikroskopie bekannten Erscheinungen entsprechen. F. Krause konnte darüber hinaus bei den Heubazillen Körperchen von 0,1 bis 0,2  $\mu$  Größe feststellen, deren Zahl mit wachsendem Alter der Kultur zunahm.

Die Verfasser der vorliegenden Arbeit verwenden als Objektträger Kollodiumfolien von etwa 20  $m\mu$  Dicke, die über Metallblenden von 0,03 bis 0,3 mm lichtem Durchmesser gespannt sind. Auf diese Folie werden die Bakterien aus einer Aufschwemmung in Wasser noch lebend in einem kleinen Tropfen aufgebracht. Der Trockenvorgang kann im Lichtmikroskop beobachtet werden. Anschließend wird die Trägerblende in das Übermikroskop eingeschleust. Das Mikroskop wird vorher an einem entsprechenden Probeobjekt oder auch einem feinen Drahtnetz so genau eingestellt, daß die Fokussierung kaum noch nachgestellt zu werden braucht. Man kann mittels der Objektverschiebung die Folie im Zwischenbild bequem absuchen, interessierende Bereiche ins endgültige Bild bringen und dann kurz nach dem Einschleusen bereits zu Aufnahmen schreiten, so daß die Objekte nur wenig beansprucht werden. Im Zwischenbild merkt man sich dabei den Ort des weitervergrößerten Objektbereiches, wodurch das Wiederfinden der aufgenommenen Einzelheit im Licht-

<sup>1)</sup> B. v. Borries und E. Ruska: Wiss. Veröff. Siemens XVII, 1 (1938) S. 99.

<sup>2)</sup> L. Marton: Bull. Acad. Belg., Classe des Sciences 23 (1937) S. 672.

<sup>3)</sup> F. Krause: Naturwiss. 25 (1937) S. 817.

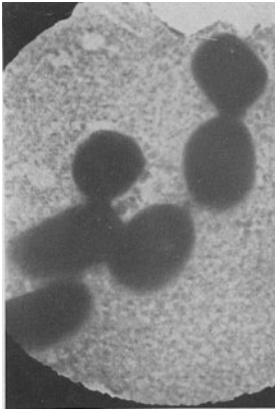


Bild 1. Mikroococcus flavus.  
16000fach el. opt.

Die Gebilde neben den Kokken gehören nicht der Folie an. Vergleichsaufnahmen von unbeschickten Objektträgerhäuten zeigen bei dieser Vergrößerung völlig klaren Grund.



Bild 2. Enterococcus.  
15500fach el. opt.

Die lange Bakterienkette liegt am Rande der zerstörten Folie.

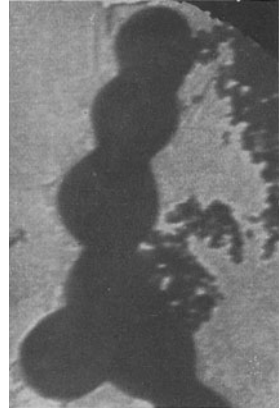


Bild 3. Staphylococcus aureus.  
21200fach el. opt.

Außer den auch auf Bild 1 und 6 sichtbaren Gebilden sind hier auf der Folie in unmittelbarer Nachbarschaft der Kokken nach Änderungen in der Grundbelegung der Folie zu erkennen, wie sie noch klarer in Bild 5a der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> zum Ausdruck kommen. Es ist nicht unmöglich, daß es sich hier um geformte Stoffwechselprodukte der Bakterien handelt.

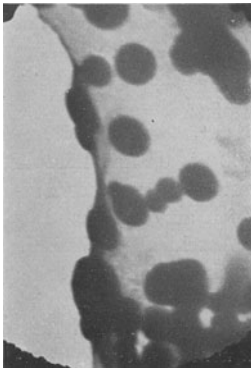


Bild 4. Streptococcus viridans.  
15000fach el. opt.

Bemerkenswert ist hier die Abwesenheit von Kokken verschiedener Größe. Der Kokkus kurz oberhalb der Mitte des Bildes scheint gerade zu sprossen.

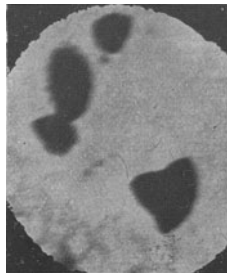


Bild 5. Streptococcus mucosus.  
10000fach el. opt.  
Dieser Kokkus zeigt, abweichend von den anderen Kokken, eine eckige Außenkontur.

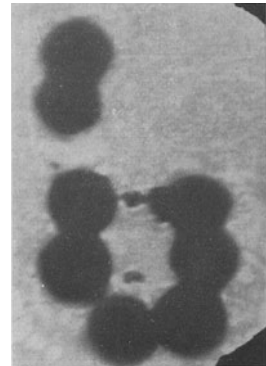


Bild 6. Streptococcus haemolyticus.  
16000fach el. opt.  
Auf der Folie sind wieder ähnliche Gebilde zu sehen wie auf Bild 1.

<sup>1)</sup> B. v. Borries u. E. Ruska: a. a. O.

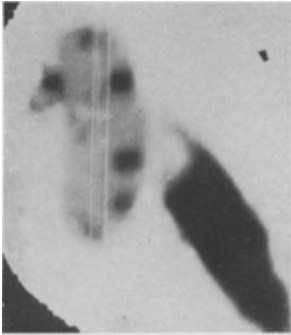


Bild 7. Bacterium coli. 17100fach el. opt.

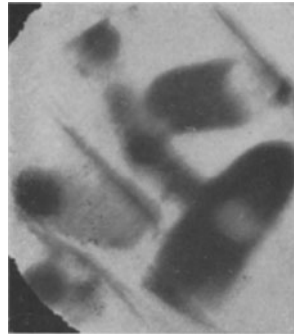


Bild 8. Bacterium coli. 17200fach el. opt.

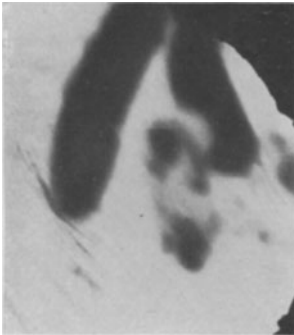


Bild 9. Bacterium coli. 16000fach el. opt.

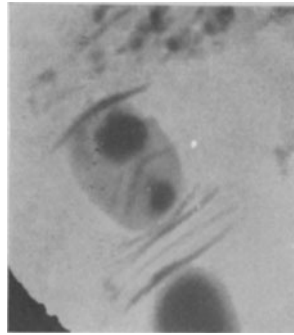


Bild 10. Bacterium coli. 17300fach el. opt.

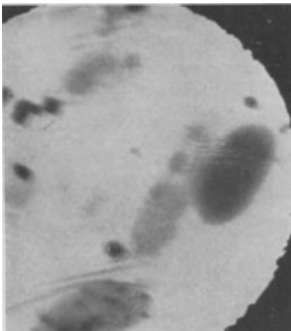


Bild 11. Bacterium coli. 14800fach el. opt.

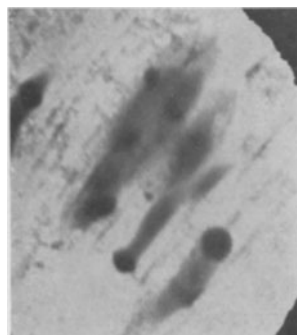


Bild 12. Bacterium coli. 19300fach el. opt.

Die Bilder 7 ··· 10 stammen aus einer frischen, die Bilder 11 und 12 aus einer alter Kolikultur. Man erkennt die große Mannigfaltigkeit in der äußeren Gestalt und in den Innenstrukturen. Letztere konnten bisher bei Anwendung von Färbemethoden mit den besten Lichtobjektiven nur noch zum Teil erkannt werden. In den hier gezeigten Bildern treten sie aber wesentlich klarer hervor und erstrecken sich auch noch zu Größen herunter, die längst ultravisibel sind. Besonders hingewiesen sei auf die Kornstruktur in Bild 11. Bild 10 zeigt sehr deutlich die durch das Bakterium hervorgerufenen Falten in der Trägerfolie, deren Dicke nur den 10 ··· 20. Teil des Bakteriums ausmacht.

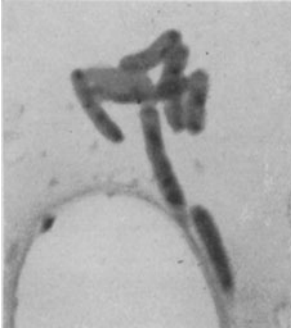


Bild 13a. 4200fach el. opt.  $\times$  2,4fach  
nachvergrößert = 10000fach.



Bild 13b. 1000fach lichtoptisch.  $\times$  10fach  
nachvergrößert = 10000fach.

Bild 13. Bacterium coli.

Diese Bilder zeigen die gleichen Individuen bei elektronenoptischer und lichtoptischer Aufnahme. Die Größe der dunklen Punkte in den Bakterien liegt zwischen 100 und 200  $m\mu$ ; sie sind also lichtoptisch praktisch nicht mehr auflösbar.



Bild 14a. 18900fach el. opt.

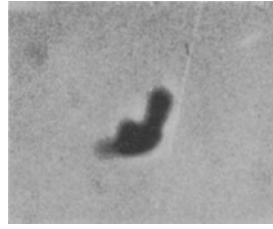


Bild 14b. 1000fach lichtopt.  $\times$  7fach  
nachvergrößert = 7000fach.

Bild 14. Pseudodiphtheriebazillen.

Hier erkennt man ebenso wie in Bild 13 die Überlegenheit des Elektronenmikroskops. Bemerkenswert sind die Punkte um die Bakterien, deren Größe  $10 \cdot \cdot \cdot 50 m\mu$  beträgt.

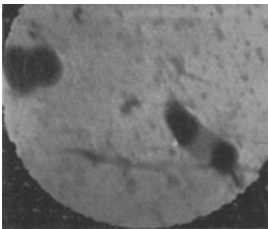


Bild 15. Pseudodiphtheriebazillen. Stäbchen  
mit Polkörpern 10800fach el. opt.

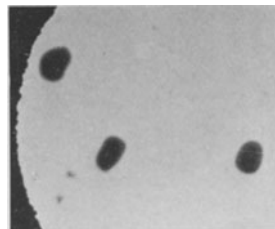


Bild 16. Pseudodiphtheriebazillen. Isolierte  
Polkörper 15400fach el. opt.

Die Bilder 15 und 16 stammen aus dem gleichen Präparat wie Bild 14. Der Vergleich der 3 Bilder legt es außerordentlich nahe, die Körper in Bild 16 als isolierte Polkörper und das weniger dichte Ende des einen Bakteriums in Bild 14 als stehengebliebene Brücke zu einem schon abgestoßenen Polkörper zu betrachten.

mikroskop (nach der Ausschleusung) erleichtert wird. Im Lichtmikroskop zeigen die Bakterien nach dem Elektronenbeschuß eine leichte Bräunung, die an Stelle einer vorherigen Färbung ihre lichtoptische Beobachtung erleichtert. Sämtliche elektronenoptische Aufnahmen dieser Arbeit sind also im mikroskopischen Sinn „ungefärbt“.

Untersucht wurden verschiedene Streptokokken, ein Staphylokokkus, ein Enterokokkus, Kolibakterien und Pseudodiphtheriebazillen. Die erzielten Ergebnisse sind in den vorangehenden Bildern wiedergegeben. Unter den einzelnen Bildern ist jeweils das erwähnt, was besonders bemerkenswert ist.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Kokken lassen bei den verwendeten Elektronenbeschleunigungsspannungen von 60 bis 70 kV keine Innenstrukturen erkennen. Eine Ausnahme macht der Staphylokokkus aureus, Aufnahme 5a der vorhergehenden Arbeit <sup>1)</sup>, bei dem man eine schalenartige Randstruktur vermuten kann. Bei den Kolibazillen zeigt sich eine überraschende Mannigfaltigkeit der Form, der Dichte und der Innenstrukturen, deren biologische Deutung verfrüht wäre. Die Polkörper bei Pseudodiphtheriebazillen sind durch ihre charakteristische Form am einzelnen Bazillus und isoliert in besonders schöner Weise zu erkennen.

Neben den Bakterien erkennt man auf den Folien die verschiedenartigsten Gebilde, deren Größen bis zu 10  $\mu$  heruntergehen. Diese liegen damit unterhalb der Größe der Viren und Bakteriophagen. Zum Vergleich sei angegeben, daß ein Hämoglobinemolekel etwa 2  $\mu$  mißt. Da die Gestaltung und Verteilung der Gebilde in unmittelbarer Nähe der Bakterien anders ist als auf dem übrigen Foliengrunde, liegt der Gedanke nahe, daß es sich hier z. T. um geformte Stoffwechselprodukte handelt.

Dem Direktor der I. Medizinischen Universitätsklinik der Charité, Herrn Prof. Dr. R. Siebeck, danken wir für sein Eintreten für die Anwendung des Übermikroskops auf medizinisch-biologische Fragen.

---

<sup>1)</sup> B. v. Borries und E. Ruska: a. a. O.