

**Zeitschrift:** Bulletin de l'Association suisse des électriciens  
**Herausgeber:** Association suisse des électriciens  
**Band:** 15 (1924)  
**Heft:** 3

**Artikel:** Über den katalytischen Einfluss von Metallen auf Mineralöle  
**Autor:** Stäger, Hans / Bohnenblust, J.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-1057066>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 25.12.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# SCHWEIZ. ELEKTROTECHNISCHER VEREIN

# BULLETIN

## ASSOCIATION SUISSE DES ÉLECTRICIENS

Erscheint monatlich,  
im Januar dazu die Beilage „Jahresheft“.

Alle den Inhalt des „Bulletin“ betreffenden Zuschriften  
sind zu richten an das

Generalsekretariat  
des Schweiz. Elektrotechnischen Vereins  
Seefeldstrasse 301, Zürich 8 — Telephon: Hottingen 7320,  
welches die Redaktion besorgt.

Alle Zuschriften betreffend **Abonnement, Expedition**  
und **Inserate** sind zu richten an den Verlag:

Fachschriften-Verlag & Buchdruckerei A.-G.  
Stauffacherquai 36/38 Zürich 4 Telephon Seltau 7016

Ce bulletin paraît mensuellement. — „L'Annuaire“ est  
distribué comme supplément dans le courant de janvier.

Prière d'adresser toutes les communications concernant  
la matière du „Bulletin“ au

Secrétariat général  
de l'Association Suisse des Electriciens  
Seefeldstrasse 301, Zurich 8 — Telephon: Hottingen 7320  
qui s'occupe de la rédaction.

Toutes les correspondances concernant les **abonnements**,  
l'**expédition** et les **annonces**, doivent être adressées à l'éditeur

Fachschriften-Verlag & Buchdruckerei S. A.  
Stauffacherquai 36/38 Zurich 4 Telephon Seltau 7016

Abonnementspreis (für Mitglieder des S. E. V. gratis)  
für Nichtmitglieder inklusive Jahresheft:  
Schweiz Fr. 20.—, Ausland Fr. 25.—  
Einzelne Nummern vom Verlage Fr. 2.— plus Porto.

Prix de l'abonnement annuel (gratuit pour les membres de  
l'A. S. E.), y compris l'Annuaire Fr. 20.—  
pour la Suisse, Fr. 25.— pour l'étranger.  
L'éditeur fournit des numéros isolés à Fr. 2.—, port en plus.

XV. Jahrgang  
XV<sup>e</sup> Année

Bulletin No. 3

März 1924  
Mars

## Ueber den katalytischen Einfluss von Metallen auf Mineralöle.

Von Dr. Hans Stäger, Baden.

(In Gemeinschaft mit Dr. J. P. Bohnenblust, Baden, ausgeführt.)

*In der vorliegenden Arbeit wird der katalytische Einfluss verschiedener Metalle auf Transformatoröle untersucht.*

*Der Autor zeigt, dass Kupfer, Messing, Rheotan, Konstantan, Zinn und Zink die Schlamm- bildung wesentlich befördern; währenddem Nickel, Eisen und Aluminium keinen grossen Einfluss ausüben. Die Wirkung ist abhängig vom Verhältnis der eingetauchten Metallfläche zum Oel- volumen, mit Ausnahme der Metalle Aluminium, Zinn, Nickel und Eisen, bei denen Oxydationen an der Grenzfläche zwischen Oel und Luft eine Rolle spielen. Blei, Kupfer und Zink werden von den gebildeten Asphaltogensäuren gelöst. Das Blei nimmt eine besondere Stellung ein, durch Blei werden keine öllösliche Säuren gebildet und die nichtlöslichen haben ein kleineres Molekulargewicht als die bei Anwesenheit von andern Metallen gebildeten. Daneben bildet sich bei Blei noch ein sehr sauerstoffreiches Reaktionsprodukt von erdölharzähnlichem Charakter. Blei wird selbst stark oxidiert und ist in sehr grossem Masse in den gebildeten Reaktionsprodukten löslich.*

*L'auteur parle de l'influence catalytique de différents métaux sur les huiles.*

*Il a constaté que la production de dépôts est favorisée par la présence du cuivre, du laiton, du rhéotan, du constantan et de l'étain et du zinc alors que le nickel, le fer et l'aluminium n'ont pas d'influence sensible. L'influence dépend du rapport entre la surface du métal et le volume de l'huile.*

*Pour l'aluminium, l'étain de nickel et le fer on constate une influence due à l'oxydation du métal le long de la ligne de séparation entre l'huile et l'air. Les acides organiques contenues dans l'huile jouent un rôle de dissolvants pour le plomb, le cuivre et le zinc. Le plomb joue un rôle particulier, l'acide produit par sa présence n'est pas soluble dans l'huile et possède un poids moléculaire relativement petit. Le plomb est fortement oxydé; il donne lieu à des dépôts riches en oxygène et se dissous dans ceux-ci.*

### I. Einleitung.

In der Literatur sind bis heute keine zusammenhängenden Angaben über die Einwirkung von Metallen auf Transformatoröle zu finden. In der vorliegenden Arbeit, die im organischen Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Co. in Baden entstanden ist, soll über diese Frage eingehend berichtet werden.

Schon verhältnismässig früh wurde die Frage der gegenseitigen Einwirkung von Metallen und Mineralölen studiert, da diese eine grosse Rolle spielte bei der Wahl von Materialien für Leitungsröhren und Lagergefässe, vor allem aber auch bei der Verwendung solcher Oele zu Schmierzwecken. Es wurden von verschiedenen Forschern merkliche Oxydationswirkungen des in den Oelen enthaltenen Sauerstoffes auf die eingetauchten Metalle festgestellt. So beobachtete Schiel<sup>1)</sup>, dass zum Beispiel Bleispäne, die mit Petroleum übergossen, acht Tage in einer verschlossenen Flasche gelegen hatten, sich mit einer Kruste von gelbem Bleioxyd überzogen. Blei und Zink sollen in Petroleumkohlenwasserstoffen nicht unerheblich löslich sein<sup>2)</sup>. Von Engler und Kneis<sup>3)</sup> wurde nachgewiesen, dass die erwähnten Metalle nur dann löslich sind, wenn die Mineralöle vor oder während der Berührung mit Metallen mit Luft behandelt worden sind, und zwar war der Angriff um so grösser, je höher die Temperatur war. Alle Veröffentlichungen über diesen Gegenstand gehen darin einig, dass die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt bei der Oxydation der Metalle durch Petroleumkohlenwasserstoffe einerseits und für die Löslichkeit der Metalle in diesen andererseits. Es ist aber nicht nur die Reaktionstemperatur massgebend, sondern auch der Siedepunkt der Fraktion, deren Einfluss untersucht wird. Da die gegenseitige Beeinflussung abhängig ist von der Menge der ungesättigten Verbindungen, mit steigendem Siedepunkt der Gehalt der einzelnen Fraktionen an solchen aber höher ist, so ist diese Erscheinung leicht zu erklären. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken nach Redwood<sup>4)</sup> Mineralöle auf Blei am stärksten, weniger stark auf Messing, und auf Zinn und Kupfer gar nicht ein. Ein allgemein gültiger Massstab lässt sich jedoch infolge des oben erwähnten bei den einzelnen Fraktionen verschiedenen Gehaltes an hydroaromatischen Verbindungen (Terpenen) nicht aufstellen.

Bei der immer grösser werdenden Verwendung von Mineralölen zur Schmierung war es natürlich auch wichtig, den Einfluss derselben auf Lagermetalle kennen zu lernen. Für diese Zwecke wurden auch spezielle Untersuchungsmethoden ausgearbeitet<sup>5)</sup>.

Die in den Mineralölen normalerweise enthaltenen Säuren, die als Naphtensäuren bekannt sind, üben auf die Metalle ebenfalls ganz spezifische Wirkungen aus. So hat Budoswky<sup>6)</sup> bei Einwirkung von Rohnaphtensäure auf verschiedene Metalle folgende Reihenfolge der Löslichkeit gefunden: Blei, Zink, Kupfer, Zinn, Antimon, Eisen, Aluminium, nach abnehmenden Löslichkeiten geordnet. Die beiden erstgenannten sind verhältnismässig stark löslich, gegenüber Kupfer ist ein beträchtlicher Unterschied, währenddem Zinn, Antimon und Eisen keine wesentlichen Differenzen in ihrer Löslichkeit aufweisen, und Aluminium überhaupt nicht angegriffen wird.

Bei der heutigen ausgedehnten Verwendung von Mineralölen im Transformatorenbau ist die Frage der gegenseitigen Einwirkung von Metallen und Oelen in ein neues Licht gestellt, denn hier interessiert uns nicht nur der Angriff der letzteren auf die blanken Metallteile des Transformators, sondern viel mehr die katalytische Beeinflussung des Zersetzungs- oder Verschlammungsprozesses. Im praktischen Betrieb verläuft dieser Oxydations- und Polymerisationsvorgang unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes bei einer erhöhten (der Betriebs-) Temperatur in Gegenwart von Metallen. Es wurde schon in früheren Arbeiten darauf hingewiesen,<sup>7)</sup> dass zur Begutachtung von Transformatorenölen alle diese Punkte berücksichtigt werden müssen und daher alle die üblichen analytischen Methoden keine einwandfreie Beurteilung des Verhaltens eines Oeles im Betriebe zulassen. Es zeigt sich im Materialprüfungswesen immer mehr und mehr, dass die in der analytischen Praxis üblichen Methoden oft unzureichende oder sogar irreführende Vorstellungen über

1) Schiel, B. 12, 507 (1879).

2) Macadam, Zeitschrift für chemische Grossindustrie III (1879).

3) B. 12, 2187 (1879), Kneis, Dissertation, Freiburg, 1880.

4) J. Soc. (Chem. Ind.) 362 (1886).

5) Siehe Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, Springer, 1918.

6) Naphtensäuren, Springer, 1922, Seite 40.

7) Stäger Helvetica Chimica Acta, 6, 62, 386, 893 (1923).

ein Material entwickeln. Es ist daher unbedingt zu fordern, dass die benützten Methoden alle wichtigen Punkte des Betriebes berücksichtigen und das Material annähernd so beanspruchen, wie dies im Betrieb der Fall ist. In diesem Sinne wurden auch die oben erwähnten Arbeiten über Transformatorenöle ausgeführt. Dort war allerdings eine Bedingung, der katalytische Einfluss der Metalle auf die Öle, auf ein bestimmtes Schema, nämlich die Einwirkung von Kupfer in bestimmtem Verhältnis zu Öl festgelegt. Die vorliegende Arbeit soll nun diese Lücke ausfüllen, indem die neuerdings angestellten Versuche mit den verschiedensten Metallen durchgeführt worden sind.

Wir haben oben einen kurzen Ueberblick gegeben über die wichtigsten Arbeiten, die sich mit diesem Probleme befassen, und konnten dabei feststellen, dass verschiedene Antworten auf die gestellte Frage erfolgt sind. Wie bereits erwähnt, ist allerdings im vorliegenden Fall der Standpunkt ein wesentlich anderer.

Die Einwirkung verschiedener Metalle auf Transformatorenöle wurde von Rodman<sup>8)</sup> untersucht. Gleichzeitig stellte er auch noch fest, inwieweit andere, im Transformator vorkommende Baustoffe, zum Beispiel Lacke auf die Verschlammung des Oeles einwirken können. Aus diesen Untersuchungen geht nachstehende Reihenfolge der Metalle und der übrigen untersuchten Stoffe nach abnehmender Einwirkung geordnet, hervor: Kupfer, Eisen, Messing, Blei, Zinn, organische Harze, oxydierte Asphaltlacke. Die Aufeinanderfolge der Metalle ist nach dieser Zusammenstellung eine andere als die oben erwähnte, die Redwood für den Einfluss der Mineralöle auf Metalle angegeben hat. Rodman legt keinen Wert auf die Feststellung der Schlammkomponenten, die durch die verschiedenen Katalysatoren besonders stark ausgebildet werden, obschon er bei seinen übrigen Untersuchungen die einzelnen Produkte, Neutralkörper und Säuren, scharf auseinanderhält. In einer grossen, den ganzen Fragenkomplex der Transformatorenöle behandelnden Arbeit, der British Electrical and Allied Industries Research Association<sup>9)</sup> wird auch die katalytische Einwirkung von Metallen und Metallsalzen behandelt. Im Gegensatz zu Rodman, der den Einfluss von getrockneten Asphaltlacken in seine Betrachtungen einbezog, werden bei den letztgenannten Untersuchungen speziell noch die, als Sikkativ vorkommenden, Mangan und Kobaltsalze und ihre Wirkungen verfolgt. Die in die Untersuchung einbezogenen Metalle sind: Kupfer, Messing, Kanonenmetall, Eisen, Nickel, Kobalt, Aluminium, Zink, Blei und Zinn. Die direkte Oxydation des Oeles durch Bleiglätte wurde ebenfalls in die Betrachtung einbezogen. Es ergeben sich dabei folgende Tatsachen: Am stärksten wirkt Bleiglätte als direktes Oxydationsmittel, sehr stark wirken auch Kobaltazetat und Manganresinat (diese Salze sollen daher in Lacken oder Farben, die mit Transformatorenöl in Berührung kommen, nicht verwendet werden). Von den Metallen wirkte am stärksten gefälltes Kupfer (die Abscheidungsform des Katalysators spielt bei diesen Vorgängen eine wesentliche Rolle), dann folgen Blei, Kupfer in Streifenform und Kupferverbindungen. Die andern Metalle sollen praktisch keinen grossen Einfluss haben. Es ist auch bei dieser Arbeit wieder zu bemerken, dass keine genauen Untersuchungen angestellt wurden, über die Art und Weise der Schlamm- und über die Ausbildung der einzelnen Komponenten in dem Gesamtreaktionsprodukt.

Die vorliegende Arbeit war unabhängig von den oben erwähnten im Mai 1923 begonnen worden und sollte die Frage der Einwirkung von Metallen auf Mineralöle auf möglichst ausgedehnter Basis, der Lösung näher bringen. Dabei sollte nicht nur auf die Schlamm- und über die Ausbildung der einzelnen Reaktionsprodukte, wie der Säuren und der Asphaltkörper. Schon früher<sup>10)</sup> war deutlich unterschieden worden zwischen Schlammanteilen, die in heissem Öl löslich sind und solchen, die sich nicht mehr lösen. Diese Erkenntnis sollte auch im vorliegenden Falle ausgewertet werden. Es

<sup>8)</sup> Electric Journal, 51 (1923).

<sup>9)</sup> The Journal of the Institution of Electrical Engineers, Vol. 61, 661 (1923).

<sup>10)</sup> a. a. O.

ist schon lange bekannt, dass die Oberfläche des Katalysators eine wesentliche Rolle spielt bei der Schlamm- und Schmutzbildung. Es war bei der Aufstellung des Versuchsprogrammes, das der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt, auch diesem Punkt sehr weitgehende Aufmerksamkeit geschenkt worden. Es sollen die verschiedensten Katalysatoren in den verschiedensten Struktur- und Oberflächenbeschaffenheiten untersucht werden. Auf diesem Wege soll es möglich sein, den Zusammenhang zwischen den Strukturverhältnissen des Metalles und ihren katalytischen Einwirkungen auf das Mineralöl genau zu studieren. In der vorliegenden ersten Mitteilung sind jedoch nur verschiedene Katalysatoren bei gleicher Oberflächenbehandlung verwendet worden, um so eine grundlegende Versuchsreihe zu bekommen, auf welche dann die zweite Arbeit, die über die Oberflächenbeschaffenheit Auskunft geben soll, aufgebaut wird.

## II. Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung wurden drei verschiedene Oele verwendet: Ein Transformatoröl von guter, eines von schlechter und eines von mittlerer Qualität. Folgende Metalle kamen als Katalysatoren in Betracht: Kupfer, Messing, Nickel, Eisen, Zink, Zinn, Aluminium, Blei, Konstantan und Rheotan (die beiden letzteren werden als Widerstandsmaterialien in Heizelementen verwendet, die beim Auskochen der Transformatoren unter Umständen gebraucht werden). Um den Einfluss verschieden grosser Oberflächen bei gleicher Oelmengen verfolgen zu können, wurden vom Kupfer drei Proben untersucht. Für alle Versuche wurden Oelmengen von 500 cm<sup>3</sup> in Glasgefässen von ca. 63 mm Durchmesser und 240 mm Länge benutzt. Die Metallplatten hatten folgende Dimensionen: 30 × 60 × 1 mm und wurden auf der Schmirgelscheibe, wie sie für metallographische Zwecke verwendet wird, poliert, mit Wasser, Alkoholäther gereinigt und mit einem Hirschleder abgerieben. Aluminium und Zinn wurden auf einer Wolltuchscheibe poliert und Blei mit einem feinen Messer oberflächlich gehobelt. Ferner wurde ein dünner Streifen Kupferblech (300 × 1 × 0,2 mm) und ein Blechstück (300 × 100 × 0,2 mm) in Salpetersäure abgeätzt, in Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, verwendet. Alle Metallplatten waren an Baumwollfäden in die Oele eingehängt und zwar mit je der ganzen und der halben Oberfläche; das letztere um einen katalytischen Einfluss an der Grenzfläche unter Einwirkung von Luft, Metall und Oel zu untersuchen. Die beiden abgeätzten Kupferbleche waren ganz eingetaucht. Neben diesen Proben mit Katalysatoren wurden noch solche mit jeder Oelsorte ohne Metall durchgeprüft. Die Versuchstemperaturen von 112° C wurde in einem Oelbad mittels Temperaturregulator innerhalb  $\pm 2^{\circ}$  C konstant gehalten. Bei den früheren, in der Einleitung erwähnten Untersuchungen zur Verfolgung des Schlammbildungsprozesses in Kupfergefässen, waren die gleichen Bedingungen eingehalten worden. Bei den heutigen Prüfmethode werden allerdings ganz andere Temperaturen angewendet. So werden die Oele bei der Teerzahlbestimmung bei 120° C geblasen und bei der Sludgemethode der Engländer und der Schlammprobe der französischen Vorschriften auf 150° C erhitzt. Von uns waren die oben erwähnten Versuchsbedingungen aus praktischen Erwägungen heraus gewählt worden: 112° C war die frühere Maximaltemperatur für Transformatoren. Wir konnten aber auch andererseits zeigen<sup>11)</sup>, dass z. B. bei 150° C eine starke Zersetzung des Oeles auftritt und sehr viel flüchtige Reaktionsprodukte (Säuren) entstehen, die das Endergebnis der Prüfung wesentlich fälschen. Aus dem Versuchsbericht des englischen Komitees<sup>12)</sup> geht ebenfalls hervor, dass der kritische Punkt, bei dem eine übermässig starke Zersetzung der Oele eintritt, zwischen 110 und 120° C liegt. Auch die neuesten amerikanischen Untersuchungen bestätigen diese Behauptungen.<sup>13)</sup> Danach wird die Sludgeprüfung nicht mehr bei 150° C, wie es ursprünglich von Michie vorgeschlagen wurde, sondern bei 120° C durchgeführt. Zum Vergleich seien einige

<sup>11)</sup> Stäger, Helvetica Chimica Acta, 6, 62 (1923).

<sup>12)</sup> a. a. O.

<sup>13)</sup> Report of Committee D 9 on Electrical Insulating Materials.

Werte angeführt, die im organischen Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri & Cie. in Baden bei diesbezüglichen Versuchen erhalten wurden (es stehen noch eine grosse Anzahl solcher Versuchsergebnisse zur Verfügung).

	A	B
Teerzahl (120° C, 70 Std. geblasen) . . . . .	0,05 %	0,14 %
Flüchtige Säuren . . . . .	Spuren	0,09 %
Schlamm bestimmt nach der englischen Methode (mit Luft bei 150° C geblasen) nach 10 Std. . . . .	0,04 %	0,09 %
Flüchtige Säuren . . . . .	0,21 %	0,37 %
Säurezahl des Oeles nach Wärmebehandlung . . . . .	0,27	0,35
Schlamm nach 22 Std. . . . .	0,31 %	0,68 %
Flüchtige Säuren . . . . .	1,21 %	1,68 %
Säurezahl des Oeles . . . . .	0,72	0,84
Schlamm (bei 112° C an der Luft oxydiert) nach 300 Std. . . . .	0,26 %	0,47 %
Flüchtige Säuren . . . . .	—	—
Säurezahl des Oeles nach Wärmebehandlung . . . . .	0,31	0,47

Aus dieser Zusammenstellung geht wohl deutlich hervor, dass eine Temperatur von 150° C unzulässig hoch ist und dass wir mit den 112° C bei unsern Versuchen innerhalb der kritischen Zersetzung von Mineralölen sind.

Eine forcierte Oxydation mit einem durch das Oel durchgeleiteten Luft- oder Sauerstoffstrom wurde nicht angewendet, da dadurch ebenfalls neue Fehlerquellen entstehen können, wie es aus den obenerwähnten Berichten und unsern frühern Mitteilungen deutlich hervorgeht. Die Oelproben wurden bei unsern Versuchen einfach bei Luftzutritt erhitzt.

Die Versuchsdauer betrug 1000 Std.; damit wollten wir nach Möglichkeit den Dauerbetrieb nachahmen. Während dieser Zeit wurden je nach 300 und 500 Std. kleine Proben (ca. 20 cm<sup>3</sup>) entnommen. Der Schlamm wurde mit leichtsiedendem Benzin ausgeflockt. Da die so erhaltenen Rückstände klein waren, so musste von einer Trennung in Neutralkörper und Säuren abgesehen werden. Es wurde dafür von dem ausgefällten Gesamtschlamm je die Säurezahl bestimmt, und dadurch erhielt man ja auch Anhaltspunkte über die Säurebildung. Gleichzeitig wurde jeweils die Säurebildung im Oel selbst durch Bestimmung der Säurezahl im filtrierten Zustande verfolgt. Als Grundlage zum Vergleich dienten Proben ohne Metallplatten, mit denen gezeigt werden konnte, wie stark sich das Oel allein bei höherer Temperatur und Luftzutritt zersetzt. Schon in unserer ersten Arbeit war festgestellt worden, dass die Säurezahl des Schlammes mit der Zeit zurückgeht, d. h. dass ein Teil der gebildeten Säuren durch Polymerisation und Kondensation (unter Wasserabspaltung) in einen unlöslichen Neutralkörper übergeht. Um diese Erscheinung nun genauer auch im Oel selbst zu studieren, wurde die Säurebildung in diesem in der Art und Weise verfolgt, dass aus einer Oelprobe ohne Metall alle 24 Std. 10 cm<sup>3</sup> zur Bestimmung des Säuregehaltes entnommen wurde. Dabei zeigte sich die interessante Erscheinung, dass die Säurezahl von Anfang an stieg, dass wir es also in erster Linie mit einer Oxydation zu tun haben und dass nicht, wie gelegentlich behauptet wurde, zuerst eine Polymerisation und dann eine Oxydation des polymerisierten Oeles stattfindet. Erst nach einer bestimmten Zeit (nach drei Tagen) blieben die Werte während

drei weitem Tagen konstant, und das Oel zeigte eine schwache Trübung (die erste Schlammausflockung). Dann stieg die Säurezahl wieder bis zum zehnten Tage und ging dann während weitem drei Tagen zurück, wobei gleichzeitig eine stärkere Schlamm- bildung zu beobachten war. Nach einem weitem Anstieg des Säuregehaltes war wieder ein Rückstand zu konstatieren unter erneuter Schlammausflockung. Dieser Vorgang wiederholte sich mehrere Male. Damit ist eindeutig die primäre Oxydation unter Säurebildung und die nachherige Schlamm- bildung festgelegt und das schon früher beobachtete Zurückgehen des Säuregehaltes erklärt. Es soll hier noch ausdrücklich betont werden, dass das Oel in nicht filtriertem Zustande nach gutem Durdrühren titriert worden war. Die Erscheinung kann auch anhand der Säurezahl der gebildeten Schlamm- produkte verfolgt werden. Auch hier zeigt sich das gleiche Bild: Die Säurezahl geht mit der Zeit zurück unter Bildung unlöslicher Neutralkörper aus den ursprünglichen Säuren. Hier seien z. B. die Zahlen ange- führt, die erhalten wurden mit Kupfer, Blei und Rheotan als Katalysatoren:

Säurezahlen des Schlammes.

Tabelle I

Metall	Oel 2			Oel 5			
	Auskochzeit	300	500	1000	300	500	1000
Kupfer ganz eingetaucht		39,0	41,5	43,5	40,8	40,9	43,3
Kupfer halb eingetaucht		41,8	45,7	37,8	39,8	40,9	36,9
Kupfer klein . . . .		39,3	42,5	38,8	59,4	37,2	38,7
Kupfer gross . . . .		52,4	46,2	43,9	36,7	43,4	36,8
Blei ganz eingetaucht .		68,5	66,5	48,3	—	85,8	70,7
Blei halb eingetaucht .		67,4	—	61,7	—	—	—
Rheotan . . . . .		131,8	75,9	54,3	—	—	—

Besonders stark tritt der Rückgang der Säurezahl auf bei Rheotan, währenddem z. B. bei Kupfer, ganz eingetaucht, in der gleichen Versuchszeit die Säurebildung noch nicht soweit vorgeschritten ist, dass bereits Polymerisation eintreten könnte.

In Tabelle II sind die in den filtrierten Oelproben nach 300, 500 und 1000 Std. bestimmten Säurezahlen zusammengestellt. Durch diese Werte kann gezeigt werden, welche Metalle bei ihrem katalytischen Einfluss auf die Transformatoröle beson- ders stark die Ausbildung öllöslicher Säuren fördern.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Säurezahl im Oel 2 in Funktion der Erwärmungs- dauer bei Anwendung verschiedener Metalle. Es ist daraus ersichtlich, dass hier wie auch bei den andern Oelen die Säurebildung durch die Metalle gefördert wird. Wir haben schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass die Kurven für die Säure- bildung zunächst rasch ansteigen und nachher abflachen, eine Erscheinung, die auch hier wieder in allen Fällen zu beobachten war. Es ist dies ein weiterer Beweis für die oben angeführte Behauptung, dass im Anfang der Reaktion eine mehr oder weniger starke Oxydation stattfindet und nachher die Polymerisationsvorgänge vor sich gehen. Die Säurebildung wird wesentlich beeinflusst durch die Metalle: Kupfer, Messing, Rheotan und Konstantan. Alle andern, mit Ausnahme von Blei, erhöhen die Säurezahl nur in geringem Masse. Es zeigt sich auch, dass die Bildung dieses Reaktionsproduktes mit der Vergrößerung der aktiven Oberfläche zunimmt, indem sich bei allen Oelen, in denen die Platten ganz eingetaucht waren, höhere Säure- zahlen ergeben, als bei den halb eingetauchten. Auch das grosse Kupferblech stei- gerte die Säurezahl beträchtlich, jedoch nicht im Verhältnis zur eingetauchten Ober- fläche. Auf die Spezialstellung, die Blei einnimmt, werden wir weiter unten eintreten. Tabelle III enthält die Werte für die Schlamm- bildung, die in Fig. 2 dargestellt sind.

Diese Kurven steigen gegenteilig, nämlich mit der Zeit mehr als proportional an. Die primär gebildeten Säuren sind also unter dem Einfluss der höheren Temperaturen des Luftsauerstoffes befähigt, zu polymerisieren. Auch bei diesem Vorgange spielt die Grösse der eingetauchten Oberfläche (das Verhältnis von Metalloberfläche zum Oelvolumen) eine wesentliche Rolle. Die Oele, in welche die Metalle

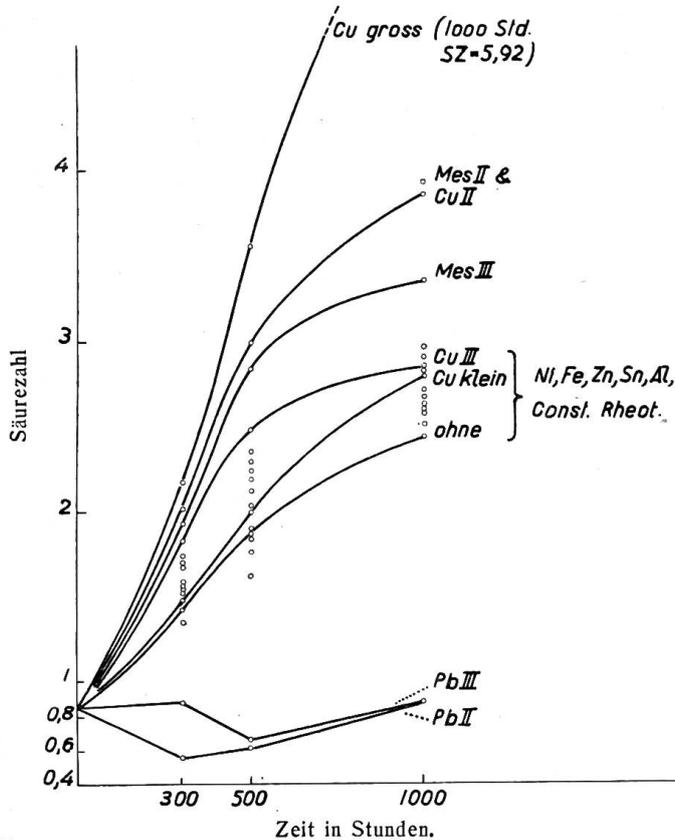


Fig. 1

ganz eingetaucht waren, verschlammten stärker unter dem Einflusse von Kupfer, Messing, Zink und Blei; dagegen scheint bei Eisen, Nickel, Zinn und Aluminium das Gegenteil der Fall zu sein (ausgesprochen ist die Erscheinung bei Nickel und Aluminium). Es hat den Anschein, als ob hier gewisse Grenzflächenwirkungen bei der Verschlämmung eine Rolle spielten. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen lässt sich allerdings diese Behauptung noch nicht eindeutig beweisen; die Frage soll in andern Zusammenhänge nochmals geprüft werden. Vor allem stark schlamm bildend wirken: Kupfer, Messing, Blei, Rheotan, Konstantan und Zinn. Unsere Untersuchungen ergeben daher zum Teil andere Resultate als diejenigen von Rodman und des englischen Transformatorenölkomitees.

Um eine eventuelle Löslichkeit von Metallen feststellen zu können, wurden die Platten vor und nach dem Versuche genau gewogen. Die Gewichtsänderungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die einzelnen Metalle sich ganz verschieden verhalten in bezug auf ihre Löslichkeit in Mineralöl (bezw. in den bei der Oxydation gebildeten Säuren). In welchem Masse sich Kupfer, Zink und Blei lösen, werden wir noch in der Folge sehen, wo der Metallgehalt des Schlammes bestimmt worden ist. Was bei obiger Zusammenstellung auffällt, ist, dass Kupfer, Messing und Zink bei ganz eingetauchter Metallplatte gelöst wurden, bei halb eingetauchter jedoch, wohl infolge einer Oxydation an der Grenzfläche, eine Gewichtszunahme (Oxydbildung) aufgetreten war. Deutlich zeigte sich das Oxydieren des Metalles bei Aluminium; die ganz eingetauchte Platte wird fast gar nicht angegriffen, währenddem die halb eingetauchte eine wesentliche Gewichtszunahme aufwies. Schon weiter oben wurde gesagt, dass scheinbar bei Aluminium Grenzflächenerscheinungen eine Rolle spielen, was sich hierdurch zu bestätigen scheint. Auf die Ausnahmestellung von Blei kommen wir zurück.

Es wurden ferner noch verschiedene Schlammprodukte untersucht, so der Gehalt des Schlammes an Asphaltogensäuren, deren Eigenschaften festgestellt wurden. Für diese Untersuchung wurde die Trennung zwischen öllöslichem und ö unlöslichem Schlamm durchgeführt. Tabelle 5 gibt Auskunft über die erhaltenen Resultate. Dort sind auch die Werte der im Schlamm gelösten Metalle enthalten. Die Asphaltogensäuren haben die Fähigkeit, benzin unlösliche Kupfersalze zu bilden<sup>14)</sup>, auch lösen

<sup>14)</sup> Marcusson, die natürlichen und künstlichen Asphalte (1921).

sie nach Brauen<sup>15)</sup> leicht Blei auf und bilden so Bleisalze. Aus Tabelle 4 ergibt sich, dass auch Messing und Zink durch die Säuren angegriffen wurden. In untenstehender Zusammenstellung ist auch speziell die elementare Zusammensetzung des Gesamtschlammes und der Asphaltogensäuren aufgeführt. Weitere solche Elementaranalysen finden sich in den erwähnten Arbeiten von Brauen und des Verfassers.

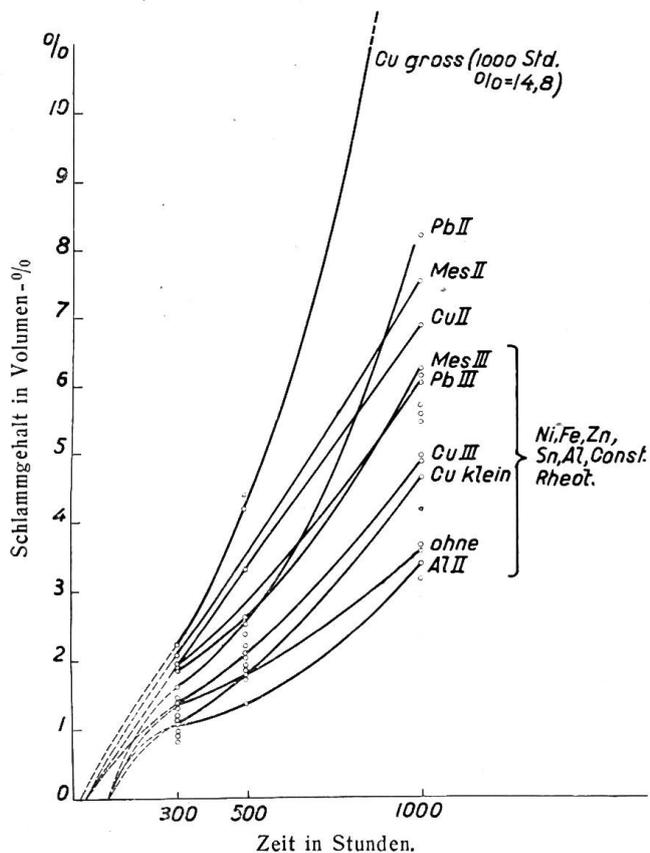


Fig. 2

Der bei der Oxydation von Transformatorölen bei höheren Temperaturen entstehende Schlamm besteht, wie schon oben mitgeteilt wurde, aus Säuren und einem unverseifbaren, asphalten- und unter Umständen karbonartigen Anteil. Bei der primär sofort einsetzenden Oxydation bilden sich zuerst Säuren und die Gesamtheit der im Anfang entstehenden Reaktionsprodukte ist öllöslich. Aus Tabelle 5 ist zu ersehen, dass im öllöslichen Schlamm auch tatsächlich mehr Säuren enthalten sind. In dem unlöslichen Anteil ist schon ein verhältnismässig grosser Prozentsatz höher polymerisierter, z. T. wohl durch Anhydridbildung entstandener Produkte enthalten. Von den Metallen waren in der Asche tatsächlich die oben erwähnten, nämlich Kupfer, Zink und Blei, letzteres sogar in sehr grossen Mengen, nachzuweisen. Daraus geht hervor, dass auch das Zink befähigt ist, mit Asphaltogensäuren Salze zu bilden.

Aus den Elementaranalysen ist ein verhältnismässig starkes Anwachsen des Sauerstoffgehaltes festzustellen. Das Oel im Anlieferungszustand hat folgende Zusammensetzung: C 86,24%,

H 13,32 %, O 0,23 %, S 0,21 %. Die isolierten Asphaltogensäuren haben durchwegs noch einen erhöhten Sauerstoffgehalt, so dass die unverseifbaren Anteile des Schlammes wohl etwas sauerstoffärmer sind. Interessant ist auch die Feststellung, dass die im löslichen Schlamm enthaltenen Säuren einen grösseren Sauerstoffgehalt aufweisen, als die unlöslichen. Da wir es mit Oxysäuren zu tun haben, ist diese Erscheinung vielleicht auf innere Anhydridbildung oder eine der Lactonbildung ähnliche Reaktion zurückzuführen. Die Molekulargrösse einiger speziell untersuchter Säuren ergibt sich aus Tabelle 6.

Aus der Verseifungszahl der aus dem Schlamm isolierten Säuren konnte ein mittleres Molekulargewicht und daraus eine mittlere Bruttoformel errechnet werden. Zur Kontrolle der so erhaltenen Werte wurde versucht, noch direkte Molekulargewichtsbestimmungen durchzuführen. Dazu wurde die Gefrierpunkt-Erniedrigungsmethode gewählt. Diese Bestimmungen sind jedoch mit grossen Schwierigkeiten verbunden<sup>16)</sup>, da die zu untersuchenden Produkte leicht Anomalien infolge von Polymerisationen in den üblichen Lösungsmitteln ergeben. Es wurde versucht in Benzol und Eisessig zu arbeiten bei geringen Konzentrationen, da diese letztere für den oben erwähnten Uebelstand ebenfalls eine bedeutende Rolle spielt. In Eisessig sollen nach Engler bessere Resultate zu erhalten sein; das beweist die Tabelle 6;

<sup>15)</sup> E. T. Z. 35, 145 (1914).

<sup>16)</sup> Siehe Engler-Höfer, das Erdöl, Verlag Hirzel, Band I, (1911).

die Bestimmung bei Blei (mit E bezeichnet), währenddem z. B. die Werte bei Kupfer in Benzollösung ca. das doppelte des errechneten Molekulargewichtes ergeben. Auf die Sonderstellung, die das Blei auch in diesem Zusammenhange wieder einnimmt, kommen wir zurück. Die Formel für Kupfer und Zink ergeben vier Sauerstoffatome im Molekül. Schon Charitschkoff<sup>17)</sup> oxydierte Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff

Säurezahlen der filtrierten Oele.

Tabelle II

Metall	Oel 1			Oel 2			Oel 5		
	300	500	1000	300	500	1000	300	500	1000
Ohne Metall . . .	0,05	0,08	0,13	1,42	1,89	2,42	0,11	0,19	0,29
Cu II <sup>1)</sup> . . . . .	0,18	0,28	0,39	3,07	3,92	3,83	0,40	0,40	0,67
Cu III <sup>2)</sup> . . . . .	0,17	0,31	0,37	1,81	2,48	2,82	0,33	0,40	0,67
Cu klein . . . . .	0,07	0,13	0,24	—	1,98	2,77	0,24	0,37	0,62
Cu gross . . . . .	0,42	0,64	0,81	2,15	3,54	5,92	0,66	0,84	1,28
Mes II . . . . .	0,06	0,12	0,14	2,06	2,89	3,90	0,14	0,23	0,41
Mes III . . . . .	0,06	0,13	0,15	1,92	2,82	3,32	0,17	0,24	0,41
Ni II . . . . .	0,05	0,08	0,12	2,16	2,12	2,79	0,24	0,19	0,33
Ni III . . . . .	0,04	0,09	0,15	1,58	2,18	2,68	0,24	0,17	0,35
Fe II . . . . .	0,06	0,09	0,14	1,57	1,73	2,57	0,11	0,19	0,28
Fe III . . . . .	0,06	0,09	0,13	1,56	1,86	2,42	0,11	0,14	0,30
Zn II . . . . .	0,05	0,08	0,13	1,69	2,02	2,88	0,12	0,18	0,35
Zn III . . . . .	0,05	0,10	0,14	1,47	1,85	2,49	0,13	0,22	0,38
Sn II . . . . .	0,06	0,08	0,14	2,18	2,18	2,63	0,07	0,19	0,35
Sn III . . . . .	0,09	0,08	0,15	1,73	2,28	2,88	0,08	0,18	0,34
Al II . . . . .	0,06	0,11	0,14	1,34	1,61	2,59	0,11	0,16	0,29
Al III . . . . .	0,07	0,09	0,13	1,54	1,87	2,60	0,11	0,19	0,35
Pb II . . . . .	0,06	0,11	0,18	0,55	0,61	0,87	0,25	0,27	0,60
Pb III . . . . .	0,07	0,20	0,20	0,87	0,66	0,87	0,11	0,17	0,34
Konstantan . . .	0,08	0,09	0,17	2,06	2,34	2,88	—	—	—
Rheotan . . . . .	0,04	0,08	0,17	1,67	2,23	2,94	—	—	—
Anlieferungszustand . .	0,03			0,84			0,06		

1) II = ganz eingetaucht. 2) III = halb eingetaucht

in Gegenwart von Alkali und erhielt dabei Säuren vom gleichen Typus; einer solchen gab er auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung die Bruttoformel  $C_{20}H_{25}O_4$ , wie sie auch von uns im vorliegenden Falle aufgeführt wird. Brauen<sup>18)</sup> errechnet aus der Verseifungszahl unter Zugrundelegung einer zweibasischen Säure ein Molekulargewicht von 600. Die Säuren sind aber nach Charitschkoff und den vorliegenden Untersuchungen nicht zweibasisch, sondern enthalten zwei Hydroxylgruppen und sind also typische Oxysäuren. Rodman<sup>19)</sup> behauptet, dass bei der Verschlammung von Transformatorenölen Säuren vom Typus  $C_nH_{2n-2}O_2$  und  $C_nH_{2n}O_2$ , also einbasische Säuren ohne Hydroxylgruppen entstehen. Diese Behauptung ist aber durch obige

17) Oestr. Chemisch technische Zeitung, 125 (1910).

18) a. a. O.

19) Electrical World, 1271 (1922).

Bemerkung ohne weiteres zu wiederlegen. Die Säure von Charitschkoff, die von uns für Zink angegeben wurde, ist aber infolge des ungeraden Wasserstoffatoms sehr unwahrscheinlich. Der Fehler rührt wohl davon her, dass die isolierten Produkte

Schlamm in Gewichtsprozenten.

Tabelle III

Metall	Oel 1			Oel 2			Oel 5		
	300	500	1000	300	500	1000	300	500	1000
Ohne Metall . .	—	—	Sp <sup>3)</sup>	1,31	1,78	3,33	Sp	0,11	0,17
Cu II <sup>1)</sup> . . . .	Sp	Sp	0,2	1,9	3,34	6,87	0,19	0,42	0,70
Cu III <sup>2)</sup> . . . .	Sp	Sp	0,19	1,39	2,08	4,89	0,22	0,41	0,72
Cu klein . . . .	Sp	Sp	0,08	1,10	1,78	4,62	0,08	0,29	0,54
Cu gross . . . .	Sp	0,32	0,96	2,16	4,18	14,9	0,6	1,16	2,36
Mes II . . . . .	Sp	Sp	Sp	2,06	4,38	7,50	0,02	—	0,2
Mes III . . . . .	Sp	Sp	0,04	1,82	2,59	6,21	Sp	0,09	0,19
Ni II . . . . .	Sp	Sp	Sp	0,89	2,20	4,97	Sp	Sp	0,26
Ni III . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,14	1,89	5,95	Sp	Sp	0,28
Fe II . . . . .	Sp	Sp	Sp	0,97	2,06	3,14	Sp	0,18	0,18
Fe III . . . . .	Sp	Sp	Sp	0,96	1,76	3,54	Sp	0,11	0,22
Zn II . . . . .	—	—	—	1,06	1,84	5,46	Sp	0,11	0,16
Zn III . . . . .	Sp	Sp	Sp	0,97	1,9	3,64	Sp	0,20	0,22
Sn II . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,08	1,70	5,70	Sp	Sp	0,34
Sn III . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,19	2,01	5,94	Sp	Sp	0,33
Al II . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,08	1,35	3,38	Sp	0,10	0,11
Al III . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,45	—	4,22	Sp	0,16	0,15
Pb II . . . . .	Sp	Sp	0,04	1,64	2,54	8,13	Sp	0,18	0,48
Pb III . . . . .	Sp	Sp	Sp	1,93	5,40	6,04	Sp	0,17	0,19
Konstantan . . .	Sp	Sp	0,04	0,98	2,36	5,57	—	—	—
Rheotan . . . . .	Sp	Sp	0,04	0,80	2,11	6,14	—	—	—

1) II = Metallplatte ganz eingetaucht. 2) III = Metallplatte halb eingetaucht. 3) Sp = Spuren.

eben nicht einheitlich sind. Die oben angeführten Bruttoformeln sollen aber auch nur gewisse Anhaltspunkte über die Molekulargröße der entstandenen Asphaltogensäuren angeben.

Wir wollen jetzt im Zusammenhang noch auf das durchaus eigenartige Verhalten des Bleies in der Reihe der untersuchten Metalle zu sprechen kommen. Es soll aber gleich hier bemerkt werden, dass wir vorläufig lediglich Beobachtungen wiedergeben und dass wir die eingehendere Untersuchung in einer weiteren Mitteilung veröffentlichen werden. Die erste auffallende Beobachtung die zu machen ist, ist die, dass die mit Blei an der Luft oxydierten Oele im Gegensatz zu den andern hell bleiben und sich auch nach 1000stündigem Erwärmen nur schwach rotgelb färben. Bei allen andern Metallen ist das Oel nach dieser Versuchszeit undurchsichtig, tiefschwarz gefärbt. Daraus ist wohl der Schluss zulässig, dass bei der Oxydation unter katalytischer Mitwirkung von Blei keine asphaltenähnlichen Körper entstehen. Der ausgeflockte Schlamm ist ganz hellgelb und schmierig, im Gegensatz zu den tief schwarz bis glänzend schwarz gefärbten Produkten die erhalten werden bei der Oxydation

mit andern Metallen. Oellösliche Säuren werden nicht gebildet, die im Oel enthaltenen Säuren werden im Gegenteil als Bleisalze ausgefällt. (Siehe Kurve 1). Der Schlamm enthält ganz beträchtlich mehr Sauerstoff als alle andern die untersucht worden sind; der Sauerstoff der isolierten Säuren ist dagegen nicht wesentlich verschieden von demjenigen der andern Säuren, so dass sich also neben diesen noch ein sehr sauerstoffreiches Reaktionsprodukt bilden muss. Aus der Farbe zu schliessen, könnte es sich hier um erdölharzähnliche Produkte handeln. Das Molekulargewicht der auf diesem Wege erhaltenen Säuren ist wesentlich niedriger als das der übrigen. Das auffallendste ist, dass das Molekül nur drei Sauerstoffatome enthält, d. h., dass

Gewichtsänderungen der Metallplatten.

Tabelle IV

Metall	Gewicht vor dem Versuch		Gewicht nach dem Versuch		Differenz	
	Oel 1	Oel 2	Oel 1	Oel 2	Oel 1	Oel 2
Cu II	15,0063	15,7042	15,0075	15,6964	+ 0,0012	- 0,0078
III	16,6062	20,5330	16,6073	20,5517	+ 0,0011	+ 0,0187
Mes II	15,0058	15,4418	15,0060	15,4303	+ 0,0002	- 0,0115
III	15,0857	17,8560	15,0859	17,8728	+ 0,0002	+ 0,0168
Ni II	—	—	—	—	—	—
III	—	15,4540	—	15,4542	—	+ 0,0002
Fe II	—	—	—	—	—	—
III	9,9360	9,3003	9,9364	9,3018	+ 0,0004	+ 0,0015
Zn II	—	12,0020	—	11,9403	—	- 0,0617
III	—	14,2481	—	14,2685	—	+ 0,0204
Sn II	—	—	—	—	0	0
III	—	—	—	—	0	0
Al II	—	5,1714	—	5,1723	—	+ 0,0009
III	—	6,1703	—	6,1810	—	+ 0,0107
Pb II	18,0613	18,9036	18,0386	14,4827	- 0,0227	- 4,2209
III	19,1782	21,5131	19,1523	17,6313	- 0,0259	- 3,8818
Konstantan	—	—	—	—	0	0
Rheotan	—	—	—	—	0	0

wir es hier also mit typischen Monoxykarbonsäuren zu tun haben. Der schmierige Charakter des nicht verseifbaren Schlammanteiles deutet auf den kolloidalen Zustand hin, was für erdölharzähnliche Produkte charakteristisch ist <sup>20)</sup>. Aus den Berichten des englischen Komitees für Transformatorenöle <sup>21)</sup> wird bei der Besprechung der Untersuchungen über die Verschlammung nach der Methode Michie (Sludge Test) gesagt, dass der Schlamm beim Blasen des Oeles mit Sauerstoff ein schmieriges Aussehen hat, währenddem beim Blasen mit Luft schwarze pulverige Produkte entstehen. In unserem Falle haben wir einen Sauerstofflieferant im intermediär entstehenden Bleisuperoxyd und Bleioxyd. Bei allen andern Versuchen war kein oder nur ein geringer Angriff des Oeles auf das Metall zu beobachten: Kupfer gross, zeigte schwache Anlauffarben, Aluminium eine dünne Oxydschicht, bei Blei dagegen war ein ganz energischer Angriff festzustellen. Im Oel 2 z. B. überzog sich das

<sup>20)</sup> Holde und Eikmann, Mitteilung des Materialprüfungsamtes 25, 148 (1907).

<sup>21)</sup> a. a. O.

Metall zuerst mit einer braunen bis schwarzen Schicht von Bleisuperoxyd, die Säurezahl ging erst zurück und das Oel verfärbte sich gar nicht. Dann zersetzte sich die Oxydschicht unter gleichzeitiger Oxydation des Oeles bei allerdings nur geringer Verfärbung und spurenweiser Säurebildung. In einer weitem Phase überzog sich dann das Blei mit einer gelben Bleioxydschicht und schliesslich verschwand auch

Gehalt an Asphaltogensäuren und Metallen, elementare Zusammensetzung der Schlammprodukte (Oel 2).

Tabelle V

	°/o Asphaltogensäuren	Schlamm enthält in °/o	Elementaranalyse des Gesamtschlammes			Elementaranalyse der Asphaltogensäuren		
			C	H	S+O	C	H	S+O
Ohne Metall 1.)	76,4	—	76,76	7,16	16,08	—	—	—
Ohne Metall n. 2.)	44,4	—	76,08	7,17	16,75	75,49	6,99	17,52
Cu II . . . I.	—	—	77,62	7,19	15,19	—	—	—
Cu II . . . n. I.	—	—	76,41	7,05	16,54	—	—	—
Cu III . . . I.	—	—	77,41	5,57	15,02	—	—	—
Cu III . . . n. I.	—	—	71,38	6,70	21,93	—	—	—
Cu gross . . . I.	73,5	—	73,54	7,66	18,80	70,70	7,44	21,85
Cu gross . . . n. I.	35,7	1,31 CuO	75,30	8,57	14,13	74,93	7,22	17,85
Mes II . . . n. I.	—	—	77,35	7,87	14,78	—	—	—
Fe II . . . n. I.	—	—	73,35	7,24	19,41	—	—	—
Zn II . . . I.	60,90	—	78,73	7,26	14,01	73,56	7,40	19,04
Zn II . . . n. I.	29,80	0,18 ZnO	75,93	8,62	15,45	79,24	7,00	13,76
Zn III . . . I.	62,20	—	72,56	7,14	20,30	69,92	7,25	22,83
Zn III . . . n. I.	63,70	—	75,71	7,26	17,03	74,99	6,89	18,12
Al II . . . I.	—	—	78,07	7,34	14,59	—	—	—
Al II . . . n. I.	—	—	74,51	7,89	17,60	—	—	—
Al III . . . I.	—	—	75,92	7,56	16,92	—	—	—
Al III . . . n. I.	—	—	71,63	8,61	19,76	—	—	—
Pb II . . . I.	34,78	22,89 Pb	55,43	5,70	38,87	74,39	7,78	17,83
Pb II . . . n. I.	20,30	15,15 Pb	67,40	8,39	24,31	74,60	7,63	17,72
Pb III . . . I.	35,90	20,00 Pb	56,61	5,88	37,51	74,32	7,51	18,17
Pb III . . . n. I.	22,28	19,69 Pb	53,48	5,45	41,07	74,20	7,02	18,78

1) l. = löslich. 2) n. l. = nicht löslich.

diese unter merklicher Vergrößerung des ausgeflockten Schlammes und ausgesprochener Aenderung Oberflächenbeschaffenheit des Bleies. Figur 3 zeigt das Blei photographiert vor dem Einsetzen in das Oel bei 42facher Vergrößerung. Figur 4 dasselbe Stück nach 1000stündigem Erhitzen im Oel, wobei eine deutliche Veränderung der Struktur zu beobachten ist. Eine genaue Erklärung dieser Erscheinung soll hier nicht gegeben werden; wir vermuten aber, dass bei der Auflösung des Bleioxydes durch die gebildeten Säuren ein Teil des Bleies wieder ausgeschieden wird und dabei sein grosses Kristallisationsbestreben betätigen kann. Sehr interessante Beobachtungen wurden bei den Bleiplatten gemacht, die in Oel 5 eingehängt waren. Figur 5 zeigt uns diese, nachdem sie 1000 Stunden im Oel gewesen waren. Es sind dort noch deutlich grosse Inseln von gelbem Bleioxyd zu beobachten. Der Grund

daneben war schön blau gefärbt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein ganz hoch dispers ausgeschiedenes Blei das nach und nach unter Oberflächenverkleinerung



Fig. 3



Fig. 4

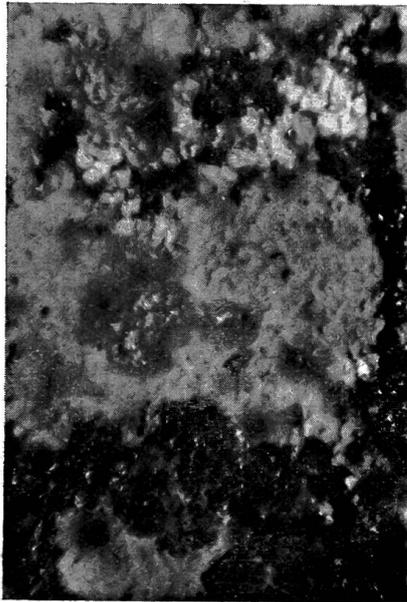


Fig. 5

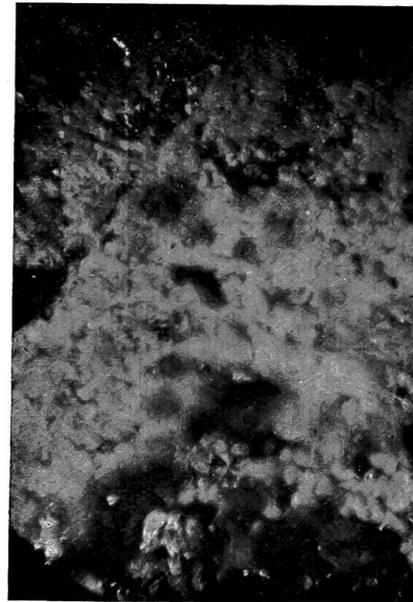


Fig. 6

und Kornvergrößerung in einen ähnlichen Zustand übergeht, wie er in Figur 4 veranschaulicht ist. Figur 6 ist eine Stelle des Bleioxyds, die unten zu beobachtenden hellen, metallisch glänzenden Stellen die man auch auf Figur 5 im oberen Drittel finden kann, sind blanke Metallstellen. Die gegenseitige Einwirkung von Blei auf das Mineralöl und von diesem auf das Metall ist also sehr komplizierter Natur, wie

## Molekulargrößen der Säuren.

Tabelle VI

	Verseifungszahl	m (vz) <sup>1)</sup>	m (a) <sup>2)</sup>	m F. <sup>3)</sup>	Bruttoformel
Cu gross . . . l.	89	630	1466 B	652	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub> ?
Cu gross . . . n.l.	161,6	346	809 B	340	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
Zn II . . . l.	168,3	334	—	329	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub>
Zn II . . . n. l.	140,5	400	—	352	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
Zn III . . . l.	—	—	—	276	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Zn III . . . n. l.	—	—	—	352	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
Pb II . . . l.	204,2	275	274 B 252 E	260	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
Pb II . . . n. l.	212,0	264	291 B 290,7 E	289	

<sup>1)</sup> m (vz) heisst: Molekulargewicht aus der Verseifungszahl.  
<sup>2)</sup> m (a) heisst: Molekulargewicht nach der Gefrierpunktmethode.  
<sup>3)</sup> m. F. heisst: Molekulargewicht aus der Bruttoformel.

ja auch schon die Bemerkungen in der Einleitung über die Feststellungen der verschiedenen Forscher beweisen.

Die Untersuchung über den Zusammenhang der Schlamm- bildung bei Transformatorenölen mit der Oberflächenbeschaffenheit wird fortgesetzt.

## Der elektrische Uebergangswiderstand von Kontakten.

Von W. Schälchlin, Genf.

*Der Autor leitet eine allgemeine Beziehung zwischen Uebergangswiderstand von verschiedenen Metallen und Kontaktdruck ab und gibt Messergebnisse von Uebergangswiderständen in Funktion des Druckes an.*

*Er weist auf den Einfluss der Oxydation und Verschmutzung der Kontakte auf den Uebergangswiderstand anhand von Messergebnissen hin und gibt Konstruktionsgrundsätze für verschiedene Kontaktanordnungen an.*

*En partant de considérations théoriques, l'auteur établit des formules pour la résistance de contact entre deux surfaces métalliques en fonction de la pression.*

*Il donne des résultats d'expérience qui confirment ces formules. Il précise l'influence de l'oxydation et d'une propreté insuffisante sur la résistance et donne quelques indications sur la meilleure manière de disposer les contacts.*

### I. Der Kontakt.

#### *Einfluss des Kontaktdruckes auf den Uebergangswiderstand.*

Belasten wir irgend eine Kontaktvorrichtung (siehe Fig. 1) mit einem Strom  $I$ , so können wir mit Hilfe eines empfindlichen Instrumentes an der Uebergangsstelle eine Spannungsdifferenz  $V$  messen, die dem sie durchfliessenden Strom proportional ist. Bezeichnen wir also mit  $R$  den Uebergangswiderstand vom Kontaktfinger zur Kontaktplatte, so gilt die Beziehung

$$V = IR.$$

Dieser sogenannte Uebergangswiderstand  $R$  rührt davon her, dass der Uebergangsquerschnitt relativ klein ist. Ferner ist die Länge des Ueberganges nicht null, wie man vielleicht annehmen könnte, sondern entspricht einer bestimmten Grösse  $l$ ; denn selbst die gut eingeschliffenen Kontaktflächen setzen sich aus mikroskopisch kleinen Pyramiden zusammen (Fig. 2).