ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 583—594 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 479 ▪ 16. September 1933, Nr. 37

Zur Technologie der Cellulosederivate (Auszug[1]).

(Vergleichende Übersicht über Herstellung, Eigenschaften und Weiterverarbeitung der Celluloseester und Celluloseäther[2]).

Von Dipl.-Ing. K. MIENES und Dr. G. VON FRANK, Berlin.

(Eingeg. 8. Juli 1933.)

Obwohl die Celluloseester und -äther in der Literatur ausführlich beschrieben sind, vermißt man häufig Angaben über diejenigen Eigentümlichkeiten, deren Kenntnis für eine zweckentsprechende Weiterverarbeitung unerläßlich ist. Im Nachstehenden wird der Versuch unternommen, die technisch wichtigen Eigenschaften der Celluloseester und -äther systematisch zu vergleichen.

Die gegenwärtigen **Handelspreise** der Cellulosederivate, die in der Reihenfolge Nitrocellulose, Acetylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose steigen, entsprechen den Gestehungskosten auf Grund des direkten Chemikalienverbrauches nur teilweise. Ausschlaggebend sind die Apparaturfrage und die mit der Regeneration der überschüssigen Veresterungs- und Verätherungsflüssigkeiten verbundenen Kosten. Die Vorzugsstellung der Nitrocellulose beruht auf der Möglichkeit, die Umsetzung unter Erhaltung der Faserstruktur vorzunehmen, aber auch die Äthylcellulose sollte gegenüber Acetat billiger sein, da sich ihre Aufbereitung nach der Verätherung besonders einfach gestaltet. Von großer Bedeutung ist ferner, daß sich bei den einzelnen Cellulosederivaten eine Regulierung des Veresterungs- oder Verätherungsgrades, der Viskosität und der Stabilität verschieden einfach ausführen läßt.

Bei Beurteilung der technisch wichtigen Eigenschaften der Celluloseester und -äther ist besonders den verschiedenen Verbesserungsmöglichkeiten durch Zusatz anderer Komponenten Rechnung zu tragen. Zu den veränderungsfähigen Eigenschaften gehören insbesondere Brennbarkeit, Wasserfestigkeit und mechanische Eigenschaften, teilweise auch Schmelzpunkt und Stabilität; dagegen treten chemische Widerstandsfähigkeit, Klarheit und Durchsichtigkeit und das Verhalten gegen Lösungsmittel auch in den technisch verwendeten Zusammensetzungen meist unverändert in Erscheinung.

Die in Tabelle I angeführten Vergleichszahlen veranschaulichen die **allgemeinen Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten** der verschiedenen handelsüblichen Cellulosederivate, wobei 1 den Höchstwert bezeichnet und steigende Ziffern der Verminderung der Eigenschaft gegenüber dem Höchstwert entsprechen.

Wie ersichtlich, sind in bezug auf **Durchsichtigkeit und Eigenfärbung** der Schichten die Ester den Äthern überlegen, wobei wiederum die Nitrocellulose eine Vorzugsstellung einnimmt. Versuche, die **Brennbarkeit** von Nitrocelluloseschichten aufzuheben, waren nur bei celluloidartigen pigmentierten Massen durch Zusatz von Calciumsulfat (Trolitverfahren) erfolgreich; Pigmente und Metallpulver bewirken bei den an sich nur wenig brennbaren anderen Cellulosederivaten bemerkenswerterweise eine erhebliche Steigerung der Brennbarkeit. Die Widerstandsfähigkeit der Cellulosederivate gegen Hitzedegradation, die man gewöhnlich als **Stabilität** bezeichnet, ist der Widerstandsfähigkeit bei der praktischen Dauerbeanspruchung (Alterung) nicht immer symbat, da bei letzterer neben den atmosphärischen Einflüssen die zerstörende Wirkung kurzwelliger Lichtstrahlen im Vordergrund steht. In bezug auf die **Lichtbeständigkeit** verhalten sich Äthyl- und Acetylcellulose günstiger als Nitro- und Benzylcellulose; die Beständigkeit dieser Cellulosederivate kann aber durch Zusatzstoffe weitgehend verbessert werden.

Tabelle 1.

Eigenschaften	Cellulosederivate			
	Acetylcellulose	Nitrocellulose	Äthylcellulose	Benzylcellulose
Chemische Widerstandsfähigkeit	2	2	1	1
Durchsichtigkeit	2	1	4	3
Brennbarkeit	1	3	2	2
Hitzebeständigkeit	1	4	2	3
Lichtbeständigkeit	2	3	1	4
Wasserfestigkeit	2	1	3	1
Zugfestigkeit	2	1	3	3
Elastizität	2	1	3	4
Dehnung (Gesamtdehnung)	4	3	2	1
Löslichkeit[3])	4	2	1	3

Bei der Beurteilung der **Wasserfestigkeit** von Cellulosederivaten ist zu berücksichtigen, daß die Durchlässigkeit für flüssiges Wasser durchaus nicht immer auch derjenigen für Wasserdampf und umgekehrt entspricht. Geringe Dampfdurchlässigkeit ist vor allem bei den zur elektrischen Isolation dienenden Lackschichten und plastischen Massen sowie für die Folienindustrie (Verpackungsmaterial) erforderlich. Für die Herstellung wasserfester Produkte sind Nitro- und Benzylcellulose besonders geeignet, da sie nicht nur selbst hydrophob sind, sondern sich auch vorzüglich mit Stoffen kombinieren lassen, die ihrerseits die Wasserfestigkeit günstig beeinflussen; sie lassen sich daher auch vorteilhaft zur Herstellung wasserdampffester Überzüge auf Cellulosehydratfolien verwenden.

Das Verhalten der Cellulosederivate gegen **Lösungsmittel** ist bei der Verarbeitung in erster Linie maßgebend. Während die mehrere Molekülgruppen enthaltenden sogenannten Zweitypenlösungsmittel ein ziemlich umfassendes Lösungsvermögen für sämtliche Cellulosederivate besitzen, machen sich bei den einfachen Lösungsmitteln charakteristische Unterschiede bemerkbar. So sind in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen nur die Celluloseäther löslich, in den niederen Alkoholen die Äthylcellulose und einige Nitrowollen mit niedrigem N-Gehalt. Die Verarbeitung der Cellulosederivate ist an bestimmte **Viskositätsgrade** ihrer Lösungen ge-

[1]) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker" Nr. 5 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 7. 10. 33 zum Sonderpreis von RM. 1,45 statt RM. 1,80. Bestellschein im Anzeigenteil.

[2]) In vorliegender Arbeit wurden unter anderem technische Erfahrungen verwertet, die der eine von uns (*K. Mienes*) bei seiner Tätigkeit in der Firma Cellon-Werke G. m. b. H. gewonnen hat. Für die Erlaubnis zur Veröffentlichung sind die Verfasser genannter Firma zu Dank verpflichtet.

[3]) Verhalten gegenüber verschiedenartigen Lösungsmitteltypen.

bunden. In der Lackindustrie werden aus wirtschaftlichen Gründen Lösungsmittel bevorzugt, die niedrig viskose Lösungen liefern; in der Film- und Folienindustrie ist hohe Viskosität erwünscht; bei der Herstellung von plastischen Massen darf die Zähigkeit der Masse über ein bestimmtes, durch die Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Apparaturen begrenztes Maß nicht hinausgehen.

Die **mechanische Beanspruchung** bei aus Cellulosederivaten hergestellten Produkten, wie Lackschichten oder Folien, erfordert teils Härte und Elastizität, teils Knitter- und Einreißfestigkeit; maximal gilt dies für den Kinematographenfilm. In bezug auf Reißfestigkeit steht die Nitrocellulose an der Spitze, es folgen Acetylcellulose, Äthyl- und Benzylcellulose, während bezgl. der Dehnung fast die umgekehrte Reihenfolge gilt. Plastifizierungsmittel bewirken im allgemeinen eine Steigerung der plastischen Dehnung bei gleichzeitiger Abnahme der Festigkeit. Der Fall, daß durch ein Plastifizierungsmittel bei gesteigerter Gesamtdehnung die reversible Dehnung erhöht wird, ist leider höchst selten.

Bei der Auswahl der Cellulosederivate für bestimmte Verwendungszwecke sind nicht nur die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in Betracht zu ziehen, sondern auch die **Anforderungen des Verarbeitungsprozesses.** Die Verarbeitung der Cellulosederivate auf Lacke erfordert z. B. das Vorhandensein einer ausreichenden Skala geeigneter Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Während niedrigsiedende Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische für sämtliche Cellulosederivate in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, fehlen in der mittelhochsiedenden, für den „Verlauf" der Lackschicht so wesentlichen Lösungsmittelgruppe stabile und billige, physiologisch nicht wirksame Lösungsmittel für Acetylcellulose eigentlich vollkommen. Erst in der Kategorie der hochsiedenden Lösungsmittel finden sich auch für Acetylcellulose wieder einige praktisch brauchbare. Auch bezüglich der Verwendungsmöglichkeit billiger Verschnittmittel schneiden Nitrocellulose und die Celluloseäther günstiger ab als das Acetat. Die Verarbeitbarkeit der Ester und Äther nach dem Tauch-, Spritz- oder Streichverfahren wird durch diese Verhältnisse weitgehend beeinflußt. Bei der Herstellung von photographischen Filmen und Folien bereitet die Wahl und Zusammensetzung der Lösungsmittel im allgemeinen keine Schwierigkeiten. In der Kombinationsfähigkeit mit Plastifizierungsmitteln und Harzen ist die Nitrocellulose den Celluloseäthern und der Acetylcellulose überlegen; den an plastifizierte Cellulosederivate zu stellenden mechanischen Anforderungen wird man im allgemeinen durch Verwendung von Mischungen gelatinierender und nichtgelatinierender Plastifizierungsmittel am besten gerecht.

Neben allgemeinen, den Celluloseestern vorbehaltenen Anwendungsgebieten (vgl. Tabelle 2) seien hier einige Spezialgebiete für Celluloseätherlacke genannt. Sie eignen sich zur Herstellung von Mattlacken, von alkali- und säurefesten Überzügen, von hitzebeständigen Heizkörperlacken und Glühlampentauchlacken und wegen ihres guten Imprägniervermögens für Gewebe zur wasserfesten Stoffimprägnierung.

Für die Fabrikation celluloidartiger plastischer Massen sind unter den Cellulosederivaten lediglich die Ester (Nitro- und Acetylcellulose) brauchbar, da sich diese durch größere Klarheit, Festigkeit und Elastizität auszeichnen. Ein Unterschied in der Fabrikation von Celluloid und Cellon besteht nur insofern, als im letzteren Falle an Stelle der alkoholischen Campherlösung ein mit Campherersatzmitteln versetztes Benzol-Alkohol-Gemisch tritt und bei höheren Temperaturen gearbeitet wird. Dort, wo geringfügige Trübungen und Färbungen von geringerem Einfluß sind, also bei pigmentierten, für die Herstellung von Formstücken dienenden Massen, lassen sich Celluloseäther verwenden. Allerdings beherrschen auch auf diesem Gebiete gegenwärtig noch Nitrocellulose und Acetylcellulose das Feld, was in erster Linie ihrer Verarbeitungsmöglichkeit nach dem lösungsmittelsparenden Trolitverfahren zuzuschreiben ist. Gute Aussichten besitzen die Celluloseäther zur Herstellung relativ wärmebeständiger Formstücke, da der für die Verarbeitung der Preß- und Spritzpulver sonst erforderliche erhebliche Plastifizierungsmittelzusatz hier ganz vermieden oder doch gering gehalten werden kann.

Für einige wichtige Anwendungsgebiete gibt nachstehende Tabelle die in der Praxis meist verwendeten Cellulosederivate an.

Tabelle 2*).

Anwendungsgebiete**)	Cellulosederivate			
	Acetylcellulose	Nitrocellulose	Äthylcellulose	Benzylcellulose
Lacke:				
Isolierlacke	+	—	+ —	+
Autolacke	—	+	—	—
Holzlacke	+ —	+	—	+ —
Metallacke	—	+	+ —	—
Flugzeuglacke	+	+	—	—
Plastische Massen:				
Celluloidartige Massen	+	+	—	—
Formstücke	+	+ —	—	+ —
Endlose Bänder:				
Folien	+	—	+ —	+ —
Photograph. Filme	+	+	—	—

*) Zeichen-Erklärung: + = brauchbar; — = nicht brauchbar; + — = wenig oder in beschränktem Umfange verwendbar.

**) Das wichtige Anwendungsgebiet der Kunstseide ist in vorliegender Arbeit nicht berücksichtigt, da hierfür unter den Cellulosederivaten ausschließlich Acetylcellulose Verwendung findet.

Ein einziges Cellulosederivat ist also kaum imstande, den verschiedenartigen Anforderungen gleichzeitig zu genügen. Unter den Celluloseestern finden außer Acetyl- und Nitrocellulose in neuerer Zeit auch die hydrophoben Acetomischester für spezielle Anwendungsgebiete wie **Flugzeug- und Kabellacke** steigende Beachtung, unter den Celluloseäthern außer der obengenannten Benzyl- und Äthylcellulose auch die Methylcellulose. [A. 77.]

Isolierstoffe der Kabelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Celluloseester.

Von Dr.-Ing. P. Nowak, Berlin.
(Aus dem Forschungslaboratorium der Starkstromkabelfabrik der AEG., Berlin.)

(Eingeg. 22. Juni 1933.)

Mit der Entwicklung der Elektrizitätswirtschaft sind die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Isolierstoffe gewaltig gestiegen. Neben besonderen Eigenschaften, die sich aus der Verwendung des Materials jeweils ergeben, werden vor allem geringe, möglichst wenig temperaturabhängige dielektrische Verluste, sowie mit Rücksicht auf die zunehmend erforderlichen höheren Betriebsspannungen erhöhte Durchschlagsfestigkeit gefordert. Zu den bisher als Werkstoff beim Bau von Hochspannungsapparaten, insbesondere Kabeln, verwendeten Isolierstoffen, wie Mineralöle, Naturharze, Papier und Kautschuk, sind in neuerer Zeit u. a. Kunstharze und Celluloseverbindungen getreten. Durch eine vergleichende Betrachtung mit den üblichen Isolierstoffen soll gezeigt werden, inwieweit die Celluloseester den an sie gestellten Forderungen gerecht werden.

Die Mehrzahl der heute verwendeten Hochspannungskabel sind die sogenannten Massekabel. Bei ihnen besteht die Isolation aus einer Papierbewicklung, die mit einer je nach der Verwendung in der Zusammensetzung wechselnden Mischung von Kolophonium und Zylinderöl getränkt ist. Das Papier, zumeist aus Natronzellstoff, soll möglichst dicht, wenig porös und fest sein. Der Harzzusatz zum Mineralöl erfolgt zur Erhöhung der Viscosität der Tränkmasse, um einer Verschiebung des Tränkgutes bei Verlegung des Kabels in unebenem Gelände vorzubeugen. Der durch diesen Zusatz bedingten geringen Erhöhung der dielektrischen Verluste steht als Vorteil eine Verringerung der Oxydationsempfindlichkeit der Isoliermasse gegenüber[1]). Von grundsätzlicher Bedeutung für die Isolationsfähigkeit des Tränkgutes ist im übrigen die Wahl und Behandlungsart des Mineralöls. Bezüglich seiner Eignung ist auf die Zusammensetzung Gewicht zu legen, die durch die Art und Menge der das Öl bildenden Stoffe[2]), wie Paraffine, Naphthene[3]), Olefine, Aromaten und Schwefelverbindungen[4]) charakterisiert ist.

Einer der Hauptnachteile der Massekabel liegt in der Gefahr, daß die durch Ausdehnung der Masse bei Temperatursteigerung und Wiederabkühlung entstandenen Hohlräume infolge Viscosität der Masse bestehen bleiben und zu Glimmentladungen führen. Da dadurch häufig chemische, mit Gasentwicklung verbundene Vorgänge im Isolieröl ausgelöst werden, wird die Bildung weiterer Hohlräume im Öl[5]) begünstigt und die Wirkung der Glimmentladung vergrößert[4, 6]).

Die für die Betriebssicherheit und Lebensdauer des Kabels bedenkliche Wärmeausdehnung des Tränkgutes hat man durch einen abgeänderten Aufbau des Kabels auszugleichen versucht. So wird bei den Öldruckkabeln[7]) die Tränkung der Papierbewicklung mit dünneren Mineralölen von der Art der Transformatorenöle vorgenommen und beispielsweise ein System der Ölzirkulation geschaffen, das durch unter Druck stehende Ölbehälter die „Atmung" der Kabel ausgleicht. In dem „Druckkabel"[7]) soll der Hohlraumbildung dadurch vorgebeugt werden, daß der Bleimantel von einer unter Druck stehenden Gashülle umgeben wird.

Der Bau derartiger Kabelanlagen ermöglicht zwar eine betriebssichere Durchleitung sehr hochgespannter Ströme selbst bei vorübergehender Mehrbelastung, setzt jedoch in besonderem Maße Erfahrungen und Innehaltung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln voraus. Zudem ist die Gefahr der Hohlraumbildung nicht unter allen Umständen beseitigt, da aus gewissen Ölsorten unter dem Einfluß des elektrischen Feldes Gase in Freiheit gesetzt werden.

Man hat daher seit längerer Zeit andere Materialien auf ihre Eignung als Isolierstoffe geprüft. Die für verschiedene Zwecke in der Elektrotechnik bereits erfolgreich angewandten Kunstharze zeigen bei der Verwendung für das Kabeldielektrikum einige erhebliche Nachteile. Die dielektrischen Verluste liegen im allgemeinen etwa zwischen 2 und 10% und sind mehr oder weniger stark temperaturabhängig. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten sind gleichfalls ziemlich hoch (meist 4 bis 8). Auch den mechanischen Anforderungen an ein Kabeldielektrikum genügen die wenigsten Kunstharztypen. Im allgemeinen sind diese Produkte infolge ihres Harzcharakters bei tieferen Temperaturen sehr spröde. So besitzen einige in elektrischer Hinsicht befriedigende Anilin-, Glyptal- wie auch Polyvinylharze bei Temperaturen von —10° eine Sprödigkeit, die ihre Verwendung bedenklich erscheinen läßt, während z. B. die nachher besprochenen Celluloseester selbst bei Temperaturen bis —20° ihre mechanischen Eigenschaften beibehalten. Da zudem insbesondere bei den weicheren Typen die Endstufe der Polymerisation bzw. Kondensation häufig nicht erreicht ist, ist u. U. mit einer Änderung des chemischen Zustandes des Harzes zu rechnen, die durch Zeit, Temperaturschwankungen sowie elektrische Beanspruchung hervorgerufen wird und sich nachteilig auf die Isolierfähigkeit auswirken kann.

Weiterhin hat man auch versucht, Zellstoff selbst als Isolator zu verwenden. Dabei hat man jedoch u. a. zu berücksichtigen, daß vorwiegend die in dem Papier vorhandenen Hohlräume die Isolationsfähigkeit bestimmen. Die Durchschlagsspannung des Papiers steigt mit dem Grade der Verdichtung in gewissen Grenzen an. Während für Starkstromleitungen sich eine reine Papierisolation als unzweckmäßig erweist, wird sie mit Erfolg für kapazitätsarme Niederspannungsleitungen[8]) angewandt. Dabei ist es sogar gelungen, unter Umgehung der Papierbandherstellung unmittelbar vom Papierbrei ausgehend, auf dem Leiter eine isolierende Zellstoffschicht aufzubringen. Bei Verwendung der reinen Cellulosefaser als Dielektrikum ist jedoch ihre Hygroskopizität zu beachten, da die als Quellungswasser aufgenommene Feuchtigkeit die Isolierfähigkeit stark herabsetzt.

Ein homogenes Dielektrikum stellen die Cellulosederivate dar, die sich außerdem durch geringere Hygroskopizität auszeichnen. Bekanntlich sind Celluloseester und -äther gute Isolierstoffe und werden u. a. als Isolierlacke und beim Kondensatorenbau bereits weitgehend verwendet. Einer der Hauptvorteile einer derartigen Isolation liegt darin, daß selbst bei etwaigen Zusätzen von Weichmachungsmitteln, sofern sie in gelöstem Zustand vorliegen, nur eine Phase mit genau definierter Dielektrizitätskonstante den Leiter umgibt. Angestrebt wird ein temperaturbeständiger, wasserunempfindlicher und chemisch wie elektrisch genau definierter Isolierstoff. Von Wichtigkeit ist ferner, daß die Celluloseverbindungen in ihren Eigenschaften nicht in dem Maße Schwankungen unterworfen sind wie beispielsweise Harz, Öl und Zellstoff.

Die bekannte acetonlösliche Acetylcellulose genügt nur bis zu einem gewissen Grade diesen Anforderungen, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen. Zur Prüfung gelangten Filme von Hydroacetaten handelsüblicher Zusammensetzung. Der Essigsäuregehalt (nach *Knoevenagel*) dieser Produkte lag zwischen 54,0% und 56,3%, der Schwefelgehalt betrug 0,03%, der Aschegehalt 0,05% bis 0,06%. Die Prüfung auf Temperaturbeständigkeit zeigte bei 230 bis 240° beginnende Bräunung. An elektrischen Konstanten wurden die dielektrischen Verluste und die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die Durchschlagfestigkeit unter Öl in Abhängigkeit von der Schichtdicke bestimmt. Die Untersuchungen wurden sowohl an getrockneten Filmen (mehrstündige Vakuumtrocknung bei 80°) als auch an solchen vorgenommen, die 64 h an Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 60% gelagert hatten.

[1]) *P. Nowak*, Erdöl u. Teer 9, Heft 6 [1933].

[2]) *F. Frank*, Isolierstoffe der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V., 2. Forschungsheft [1930].

[3]) *Arch. L. Foster*, National Petroleum News, November 23 [1932]. *S. W. Ferris* u. *W. F. Houghton*, ebenda, November 30 [1932].

[4]) *P. Nowak*, Petroleum 29, Heft 2 [1933].

[5]) Vgl. u. a. *E. Kirch*, Elektrizitätswirtschaft 31, Heft 23 [1932]. *F. Schrottke*, Siemens-Ztschr. 13, Heft 1 [1933].

[6]) *Schöpfle* u. *Connel*, Ind. Engin. Chem. 21, 529 [1929].

[7]) Literaturangaben siehe Elektrizitätswirtschaft 31, Nr. 23 [1932], und unter [5]).

[8]) *H. G. Walker* u. *L. S. Ford*, Electrical Engineering, Dezember 1932.

Tabelle 1.

Material	Filmdicke	Festigkeit	Knitterzahl	Gewichtszunahme in Luft	Dielektrische Verluste getrocknet 20°	Dielektrische Verluste getrocknet 75°	Dielektrische Verluste lufttrocken 20°	Dielektrische Verluste lufttrocken 75°	Dielektrizitätskonstante getrocknet 20°	Dielektrizitätskonstante getrocknet 75°	Dielektrizitätskonstante lufttrocken 20°	Dielektrizitätskonstante lufttrocken 75°	Durchschlagsfestigkeit eine Lage	Durchschlagsfestigkeit Schichtdicke 0,1 mm
	cm	kg/cm		%	%	%	%	%					kV/mm	kV/mm
Hydroacetat I	0,085	7,2— 7,7	17— 35	1,7	1,2	1,8	1,6	1,9	4,1	4,4	4,8	5,4	120	115
Hydroacetat II	0,085	6,8— 7,5	13— 40	1,9	1,5	1,9	1,8	2,1	4,3	4,7	5,1	5,6	105	100
Hydroacetat m. Weichmacher	0,030	6,2— 7,8	75—245	0,8	1,0	1,4	1,8	2,2	3,9	4,1	4,2	4,8	195	155
Nitroacetat	0,030	5,1— 5,4	21— 34	1,3	0,9	1,1	1,2	3,5	3,5	3,6	4,2	4,4	150	110
Triacetat I	0,030	5,5— 6,7	2— 3	0,0	0,9	0,6	0,9	0,6	3,1	2,9	3,1	3,0	175	125
Triacetat II	0,030	1,0— 4,8	0— 2	0,0	0,9	0,7	1,0	0,8	3,0	2,8	3,0	2,8	210	140
Triacetat mit Weichmacher	0,096	6,0— 6,4	12— 23	0,0	1,0	0,8	1,1	1,1	3,6	3,5	3,7	3,7	155	150
Mischester I	0,10	5,2— 5,6	15— 16	0,0	0,9	0,7	0,9	0,7	3,1	3,0	3,1	3,0	110	110
Mischester II	0,09	6,1— 6,3	16— 40	0,0	0,8	0,6	0,8	0,6	3,0	2,8	2,9	2,8	120	120
Nitrocellulose	0,09	10,0—10,5	46— 75	1,4	1,3	9,5	2,0	29	5,0	5,6	5,3	5,8	110	100
Hochspannungspapier	0,125	4,5— 8,0	2000—2500	ca. 8*)	0,3*)	1,1*)	ca. 8*)	40*)	2,1*)	2,2*)	—	—	90*)	—

*) Mit Öl imprägniert.

Die erhaltenen Werte sind in der zusammenfassenden Tabelle 1 aufgeführt.

Die elektrischen Messungen erfolgten an diesen wie auch an den folgenden Filmen in der gleichen Art. Die dielektrischen Verluste und die Dielektrizitätskonstante wurden mit der *Schering*-Brücke unter Verwendung von praktisch verlustfreien Minosglaskondensatoren als Vergleichskapazitäten mit einem 50-periodischen Wechselstrom bei einem Spannungsgradienten von 800 V_{eff}/mm bestimmt. Die Durchschlagfestigkeit wurde unter Öl zwischen Kugelelektroden von 10 mm Dmr. — bis zum Durchschlag innerhalb etwa ½ min — ermittelt.

Die Werte der Durchschlagfestigkeit für getrocknete und lufttrockne Proben unterschieden sich nicht nennenswert. Bei einer Dauerbeanspruchung von etwa 10 min wurde ein durchschnittlich 30% niedrigerer Wert ermittelt. Die Werte für den momentanen Durchschlag erwiesen sich in den Grenzen zwischen 20 und 75° als praktisch temperaturunabhängig, obwohl die Verlustwinkel innerhalb dieses Temperaturintervalls z. T. um 50% anstiegen.

Außer den elektrischen Eigenschaften wurden die Zerreißfestigkeit, die Knitterzahl sowie die Gewichtszunahme nach 64stündiger Lagerung an Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 60% bestimmt (Tabelle 1).

Neben reinen Sekundäracetaten gelangten solche mit Weichmachungsmitteln zur Untersuchung. Als Beispiel werden in der Tabelle 1 die Werte eines Filmes angegeben, der 20% eines Weichmachungsmittels aus vorwiegend Phthalsäureester neben Triphenylphosphat enthält.

Ferner wurde ein Nitroacetatfilm mit einem Essigsäuregehalt von 55,2%, einem Schwefelgehalt von 0,03%, einem Stickstoffgehalt von 0,35% und einem Zersetzungspunkt von 220° zum Vergleich herangezogen.

Es schien von besonderem Interesse, das Verhalten der Triacetate für sich und mit Weichmachungsmitteln sowie einiger gemischter Ester vom Triacetattypus näher kennenzulernen. Die zur Untersuchung herangezogenen Triacetate hatten einen Essigsäuregehalt von 61,5% und 62,0%, einen Aschegehalt von 0,09% und 0,1%, einen Schwefelgehalt von 0,04% und Zersetzungspunkte von 240 bis 245°. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für einen Weichmachungsmittel enthaltenden Film beziehen sich auf ein 20% Triphenylphosphat enthaltendes Produkt gleicher Zusammensetzung. Der Mischester I enthielt neben 61,0% Essigsäure 0,5% Buttersäure, der Mischester II neben 60,2% Essigsäure 2,0% Stearinsäure.

Zum Vergleich wurden ferner die Werte einer Nitrocellulose mit 12,5% Stickstoff, 0,10% Asche und einem Zersetzungspunkt von 180° sowie von einem Hochspannungspapier aus gedichtetem Natronzellstoff ermittelt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, haben die partiell verseiften Celluloseacetate in getrocknetem Zustande Fehlwinkel, die bei Zimmertemperatur beträchtlich über denen von getrocknetem Hochspannungspapier liegen. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch eine wesentlich geringere. In ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zeigen sie sich, wie aus den Messungen der luftfeuchten Materialien hervorgeht, dem Papier gleichfalls stark überlegen. Nachteilig unterscheiden sie sich von ihnen durch ihre um rund 100% höhere Dielektrizitätskonstante und wesentlich geringere Knitterfestigkeit.

Durch geeignete Weichmachungmittel lassen sich neben den mechanischen auch die dielektrischen Eigenschaften verbessern. Dabei wird die an sich noch beträchtliche Hygroskopizität herabgesetzt.

Durch Einführung anderer Gruppen in das Celluloseacetat, im angeführten Fall geringe Mengen Salpetersäure, wird ein ähnlicher Effekt erzielt. Diese Mischester, die an Stelle von Salpetersäure auch Fettsäuren, wie Propionsäure, Buttersäure oder auch Palmitin- bzw. Stearinsäure enthalten, variieren, wie auch aus den zahlreichen Patentschriften hervorgeht, in ihren mechanischen und elektrischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade.

Bei einer allgemeinen Verwendung der Sekundäracetate als Isolierstoffe ist die Schwierigkeit, stets gleichartige Produkte herzustellen, zu berücksichtigen. Wie z. B. die fraktionierte Fällung der partiell verseiften Celluloseacetate zeigt, sind die erhaltenen acetonlöslichen Produkte sowohl der reinen wie der gemischtsäurigen Ester, die zudem einen unsymmetrischen Aufbau des Moleküls besitzen, nie einheitlich.

Aus den angeführten Werten geht hervor, daß bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Molekül in jedem Fall neben einer gewissen Wasserempfindlichkeit eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante auftritt. So beträgt bekanntlich auch die errechnete Dielektrizitätskonstante einer hohlraumfreien Cellulose etwa 6. Bei einer restlosen Veresterung der Hydroxylgruppen zeigt sich daher ein Sinken der Dielektrizitätskonstanten der Cellulose, wobei das Material praktisch völlig feuchtigkeitsbeständig wird. Von Wichtigkeit ist, daß bei diesen Cellulosetriestern die dielektrischen Verluste in dem Temperaturbereich von 20 bis 75° im Gegensatz zu dem Verhalten fast aller übrigen Isolierstoffe sogar etwas geringer werden.

Die den reinen Cellulosetriacetatfilmen anhaftende große Sprödigkeit, wie die minimalen Knitterzahlen zeigen, läßt sich durch geeignete Weichmachungsmittel

wie auch durch Ersatz eines Teiles der Essigsäuregruppen durch andere Säurereste verringern, ohne daß dabei die elektrischen Eigenschaften verschlechtert werden. Wie zu erwarten, spielen hierbei die Art und Menge des Weichmachungsmittels eine bedeutende Rolle. In Tabelle 2 sind einige elektrische Konstanten eines Triacetats mit verschiedenen Weichmachungsmitteln gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Material	Dielektrische Verluste der getrockneten Produkte		Dielektrizitätskonstante der getrockneten Produkte	
	20° C %	75° C %	20° C	75° C
Triacetat ohne Zusatz	0,9	0,7	3,0	2,8
Triacetat mit 20% Weichmacher (Pthalsäureester)	0,8	0,7	3,0	3,4
Triacetat mit 50% Weichmacher (Pthalsäureester)	0,8	1,6	3,8	4,2
Triacetat mit 20% Weichmacher (gem. Phtalsäureester) . . .	0,9	1,2	3,5	3,7
Triacetat mit 20% Weichmacher (Trikresylphosphat) . . .	1,2	1,5	3,5	3,8

Wenn auch in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften die Celluloseester vom Triacetattypus einen brauchbaren Isolierstoff darstellen, müssen jedoch ihre mechanischen Eigenschaften noch Verbesserungen erfahren. Ihrer allgemeinen Verwendung stehen bisher auch die beträchtlichen Gestehungskosten entgegen. Das Aufbringen des Isoliermaterials auf den elektrischen Leiter kann z. B. durch Bewicklung mit Filmbändern, durch Aufspritzen der Celluloseestermasse oder durch Warmpressen des Esters mit oder ohne Zusätze erfolgen. Wichtig ist, daß bei der Verarbeitung die Bildung von Hohlräumen vermieden wird. Von der befriedigenden Lösung dieser drei Fragenkomplexe: Gestehungskosten, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zweckmäßige Verarbeitungsform, wird die Zukunft der Celluloseester als Isolierstoffe in der Kabelindustrie abhängen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß den Dielektriken der jetzt verwendeten Hochspannungsapparate, insbesondere Kabel, noch einige Mängel anhaften, deren Behebung durch eine Wahl anderer Isoliermaterialien möglich erscheint. Besonderes Interesse verdienen in dieser Hinsicht die Celluloseester, die bezüglich der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste und der Dielektrizitätskonstanten — gemessen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75° — der Durchschlagspannung und der Hygroskopizität anderen Isoliermaterialien gegenüber Vorteile aufweisen. Cellulosetriacetat ist infolge der vollständigen Veresterung der Hydroxylgruppen der Cellulose dem partiell verseiften Celluloseacetat hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften und wegen seiner Feuchtigkeitsbeständigkeit überlegen. Der Zusatz bestimmter Mengen gewisser Weichmachungsmittel sowie die Verwendung von gemischtsäurigen Cellulosetriacetaten, führt ohne Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zu Produkten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Herrn Dipl.-Ing. *M. Geißler*, der mir bei der Durchführung der Arbeit behilflich war, sage ich für seine wertvolle Mithilfe meinen besten Dank. [A. 68.]

Über den Verbrennungsverlauf von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen.

Von Dr.-Ing. H. Schildwächter, Dresden.

(Nach gemeinsamen Arbeiten von O. Wawrziniok, H. Martin und H. Schildwächter.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V.d.Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933. (Eingeg. 8. Juni 1933.)

Besonders wichtig für die Kenntnis der Verbrennungsvorgänge gezündeter Gas- oder Kohlenwasserstoffdampf-Luftgemische ist die gleichzeitige Erfassung aller der Faktoren, die hierbei eine ausschlaggebende Rolle spielen; dies gilt insbesondere für den Druckanstieg, die Flammen- und die Verbrennungsgeschwindigkeit. Die Arbeiten der letzten 10 bis 20 Jahre beschränken sich fast ausschließlich auf die Darstellung der Einzelvorgänge; es werden gezündete Gemische in Verbrennungsbomben einmal nur auf Druckentwicklung untersucht, dann die Explosionsflammen vom Zündungsbeginn bis zum Erlöschen fortlaufend photographiert oder auch die Verbrennungsgeschwindigkeit nach vielerlei Methoden gemessen u. a. Obwohl durch derartige Messungen weitgehende Kenntnisse vermittelt werden konnten, so befriedigen doch die Theorien, die man auf Grund solcher Einzelergebnisse von dem Wesen normaler und anormaler Verbrennung (z. B. Klopfen) faßte, meist ungenügend, da sie Lücken aufwiesen und immer Annahmen voraussetzten.

Als vor längerer Zeit auf Veranlassung von Prof. *Wawrziniok* dieses Problem gemeinsam mit *H. Martin* in Angriff genommen wurde, waren zwei grundlegende Aufgaben zu lösen. Einmal mußte der gesamte Verbrennungsvorgang von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen in der Bombe in seinen örtlichen und zeitlichen Phasen vollkommen synchron dargestellt und zum zweiten — was eigentlich überflüssig ist zu erwähnen — die Übertragung und Registrierung bei den kurzzeitig verlaufenden Vorgängen vollkommen trägheitsfrei erfolgen. Unter dem gesamten Verbrennungsvorgang ist nicht nur die synchrone Aufzeichnung des Verbrennungsdruckes, der Flammen- und Verbrennungsgeschwindigkeit und der Zeit zu verstehen, sondern es ist hierin auch das Verbrennungsgeräusch eingeschlossen. Denn gerade die Phase, in der es erfolgt, ist als der Abschnitt der Verbrennung anzusehen, wo sich zweifelsohne die Vorgänge des Klopfens abspielen müssen, insofern sie in ihrer besonderen Art außerhalb mit dem Gehör wahrnehmbar sind. Über das Geräusch selbst ist man bisher vollkommen im unklaren gewesen; es war bislang unbekannt, wann es beginnt, welcher Art es ist und in welchem Verhältnis es zu den anderen Faktoren steht. Über die Geräuschmessung lagen weitgehende Erfahrungen auf Grund von Versuchen vor, die *O. Wawrziniok* und *H. Martin* (1) an Motoren mit und ohne klopfendem Betrieb ausgeführt hatten. Die Schaltung für Aufnahme und Registrierung des Geräusches ist im Prinzip die gleiche geblieben.

Die Apparatur.

Von den Membran- und Federindikatoren sind wir abgegangen, da diese immerhin verhältnismäßig große bewegte Massen aufweisen, die stets eine gewisse Trägheit besitzen. Eine völlig abweichende Methode, bei der keinerlei Massenbewegungen auftreten, und die daher frei von allen den damit verbundenen Fehlern ist, bedient sich des piezo-elektrischen Effektes, der bekanntlich darin besteht, daß man auf gewissen Kristallen, wie Turmalin, Quarz u. a. durch Drücken in be-

stimmter Richtung elektrische Ladungen hervorbringen kann, deren Größe direkt proportional dem Druck ist. Lädt man mit Hilfe der durch den Quarz erzeugten Ladung Q einen Kondensator von bekannter Kapazität C auf, so ist die Spannung V an seinen Klemmen direkt ein Maß für die Größe der Ladung*).

Diese Piezo-Quarz-Indikatoren reagieren völlig trägheitslos und können je nach der Bauart für alle Druckbereiche ohne Abänderung nur durch Veränderung einer Kapazität verwendet werden.

Die heizbare Bombe (vgl. Bild 1) ist nur rein schematisch der besseren Übersicht wegen ohne Ventile, Manometer und anderes Zubehör dargestellt. Wir haben drei vollkommen getrennte, jedoch synchron arbeitende Stromkreise. Die Druckregistrierung geschieht durch den Quarz-Indikator 9 über das Röhrenvoltmeter 24 mittels der *Braun*schen Röhre 25, deren Fluorescenzfleck durch eine geeignete Optik 26 einen bestimmten Bereich des Filmes bestreichen kann. Die Messung der Flammengeschwindigkeit geschieht durch Ionisation an den Elektroden, J_1 und J_2 in ähnlicher Weise, wie sie *Schnauffer* (5) mittels Schleifenoscillographen ausgeführt hat. Bei Stromschluß durch die vorbeistreichende Flamme schwingen die Fäden hochempfindlicher Galvanometer 15 und 16 aus der Ebene und registrieren diesen Punkt optisch. Die Röhren 13 und 14 dienen zur Verstärkung der Ionisation. Die Aufnahme der Schallerscheinung geschieht durch ein *Rieger*sches Kondensatormikrophon, das über eine Hoch- und Niederfrequenzverstärkung und einen Transformator den Kathodenstrahloscillographen 28 steuert. Im Ausgang des Niederfrequenzkreises ist außerdem die Zündzeitpunktregistrierung verlegt, da der Zündzeitpunkt ausreichend weit hinter dem Geräuschbeginn liegt. Die Auslösung des Zündfunkens geschieht durch Fernsteuerung von einem auf dem Film angebrachten Kontakt über das Relais 22 und die Hochspannungsspule 23 an der Funkenstrecke z. Die Registrierung der Zeit erfolgt auf optischem Wege mittels einer elektromagnetisch betriebenen Stimmgabel.

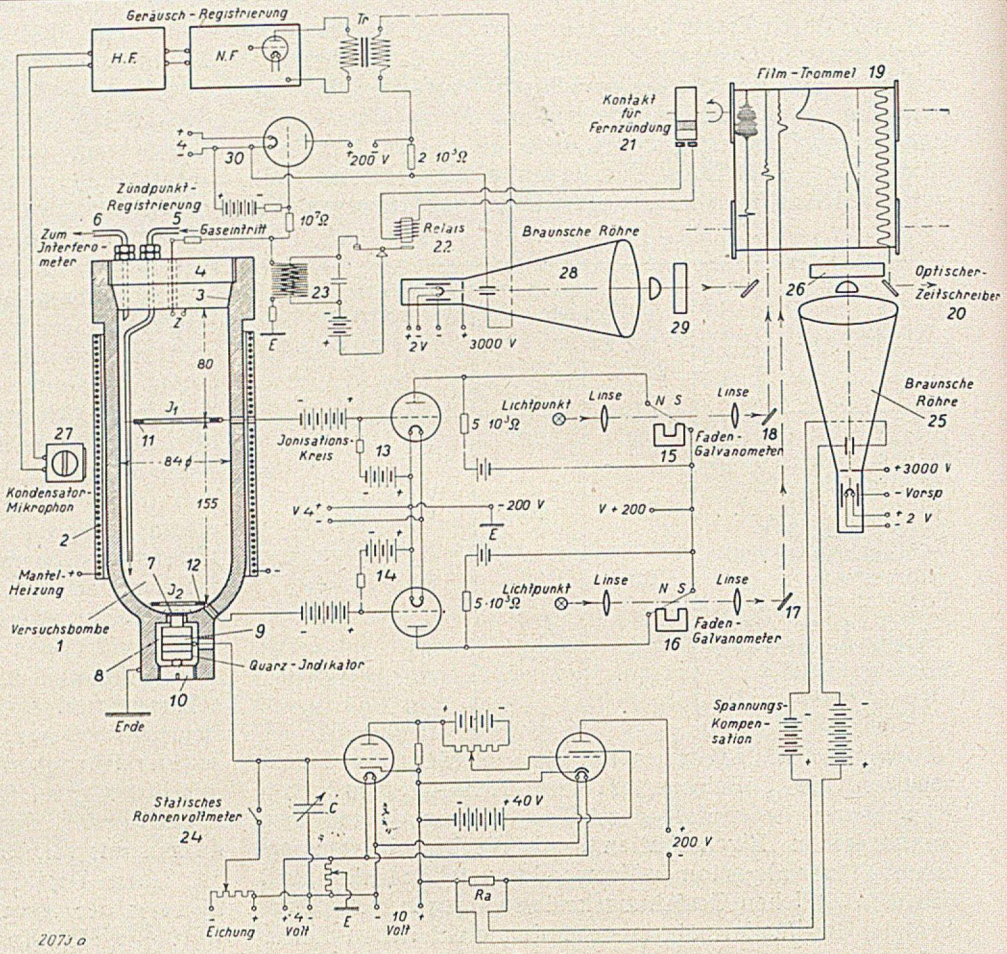

Abb. 1. Schaltschema der Apparatur.

Versuchsausführung.

Vor und hinter jedem Versuch wurde der Quarz-Indikator mit Preßluft geeicht. Die Eichkurven verlaufen linear und sind stets zur Deckung zu bringen. Das Gemisch wird bei 5 eingeführt und auf den erforderlichen Anfangsdruck gebracht. Nach Feststellung der Konzentration im *Haber-Löwe*schen Interferometer werden sämtliche Ventile geschlossen und durch Einkupplung des Filmtransportbandes die Zündung ausgelöst, worauf die Registrierung aller Vorgänge selbsttätig erfolgt.

Die Diagramme.

Bei den Versuchen interessierten in erster Linie Mischungsverhältnisse, wie sie beim praktischen Motorbetrieb üblich sind, und solche, die von da aus bis zur unteren Verpuffungsgrenze reichen. Wir verwandten Hexan-Luft-Gemische bei Anfangsdrucken von 4, 7 und 10 atü bei einer Anfangstemperatur von 150° und unter denselben Temperaturbedingungen ein Bakubenzin-Luft-Gemisch bei einem Anfangsdruck von 7 atü. Als Beispiel zeigt Abb. 2 das Originaldiagramm eines Hexan-Luft-Gemisches der Luftüberschußzahl $\lambda = 0{,}735$ bei 10 atü und 150°, an der wir den Verbrennungsverlauf in allen Phasen hinsichtlich der bereits besprochenen Eigenschaften eindeutig ersehen können. Die unterste sinusförmige Linie gibt die Zeitmarkierung wieder. Bei z ist die Zündung ausgelöst worden. Bei J_1 hat die Flamme etwa ⅓ ihres Weges zurückgelegt, während eine wesentliche Drucksteigerung nicht eingetreten ist. Die Flammenfront schreitet bei gleichzeitiger Drucksteigerung längs ⅔ des restlichen Bombenweges bis zum Boden J_2 fort. Unabhängig hiervon steigt der Druck innerhalb ganz kurzer Zeit ($^5/_{1000}$ s) weiter bis auf seinen Höchstwert, der im vorliegenden Falle 100% über dem am Bombenboden erreichten Druck lag. Das Geräusch beginnt bei A, kurz bevor die Flammenfront den Boden erreicht. Es läßt sich in bezug auf seine Amplitude und seine Frequenz analysieren.

Die zahlenmäßigen Angaben, die man aus derartigen Diagrammen entnehmen kann, und die man noch erweitern könnte, sind z. B. für das vorliegende folgende:

1. Erreichter Maximaldruck . . . . . 82 atü
2. Zeit von der Zündung bis zum Maximaldruck . . . . . 0,09 s
3. Entwickelter Druck bei Erreichung des Bodens durch die Flammenfront . . . 45 atü
4. Verbrennungsgeschwindigkeit (Zeit bis zur Erreichung des Maximaldruckes in Abhängigkeit von der Bombenlänge) . 2,61 m/s
5. Flammengeschwindigkeit längs ⅓ des Gemischweges . . . . . 2,20 m/s
6. Flammengeschwindigkeit längs der folgenden ⅔ des Weges bis zum Bombenboden . . . . . 3,07 m/s

*) Erstmalig wurde der piezo-elektrische Indikator zur Druckmessung von schnellen Verbrennungsvorgängen in der Bombe von *D. A. Keys* (2) benutzt. Als Kristall diente Turmalin an Stelle von Quarz. Verbrennungsdrucke an Explosionsmotoren wurden von *Sh. Watanabe* (3) in Japan und *J. Kluge* und *H. E. Linckh* (4) hiermit gemessen.

7. Mittlere Flammengeschwindigkeit von der Zündung bis zum Boden der Bombe 2,93 m/s
8. Zeit von der Zündung bis zum Einsatz des Geräusches . . . . . 0,07 s
9. Frequenz des Geräusches . . . . . 1850 s^{-1}

Der Verlauf der Druckkurve zeigt zwei Knickpunkte, die auch anderenorts bei alleiniger Bestimmung des Verbrennungsdruckes beobachtet wurden. *J. Lorentzen* (6) bringt sie mit klopfenden Verbrennungsvorgängen in Beziehung. *O. Klüsener* (7) vertritt die Anschauung von *Mallard* und *Le Chatelier* (8), nach der die Flammenfront vor ihr liegende unverbrannte Schichten komprimieren soll (unter der Annahme, daß augenblicklicher Druckausgleich nicht stattfindet), die sich dann durch den steigenden Zünddruck so hoch erhitzen, daß Selbstzündung eintritt. Den zweiten Knickpunkt sieht daher *Klüsener* (9) bei seinen Zeitdruckkurven gezündeter Hexan-Luft-Gemische als den Beginn der Entstehung einer Druckwelle an, die das vor ihr liegende unverbrannte Gemisch auf Selbstzündungstemperatur gebracht hat.

Wir haben hingegen nun einwandfrei festgestellt, daß der erste Knickpunkt verhältnismäßig unabhängig von der Konzentration ist und auch bei ganz verdünnten Mischungen in wenig veränderter Form auftritt, während der zweite Knickpunkt bei konz. Gemischen am prägnantesten ist, um hinwiederum bei der unteren Verbrennungsgrenze fast linear zu verlaufen, wie Abb. 3 zeigt. Daß im übrigen nicht nur klopfende Brennstoffe diese Wendepunkte zeigen, sondern auch klopffeste, wie Benzol, konnten wir schon früher in Vorversuchen (10) zeigen. Wenn wir weiterhin berücksichtigen, daß die Flammenfront mit ständig wachsender Geschwindigkeit, ohne daß diese ein anormal hohes Verhältnis annimmt, den Boden erreicht, und erst von hier ab der Verlauf der Druckkurve eine plötzliche, manchmal über 100%ige Drucksteigerung bis zum Maximaldruck erfährt, so müssen hier andere Vorgänge obwalten, als sie auf den Anschauungen von *Mallard* und *Le Chatelier* beruhen. Wäre das der Fall, so müßte die Flammengeschwindigkeit zwischen J_1 und J_2 (Abb. 2) einen unverhältnismäßig hohen Wert annehmen oder doch zumindest der Maximaldruck mit dem Boden der Bombe zusammenfallen. Wir sehen aber etwas ganz anderes aus den Diagrammen: nämlich eine eindeutige Bestätigung der Anschauung von *G. B. Maxwell* und *R. V. Wheeler* (11), nach der die Flamme sich zunächst durch die ganze Mischung fortpflanzt, um dann nach Erreichung des Bodens unter Entwicklung vielleicht einer Druckwelle das halbverbrannte Gemisch noch einmal augenblicklich zu entzünden. Das macht vor allem den zweiten Knickpunkt verständlich, der ja gerade da liegt, wo die Flamme den Boden erreicht.

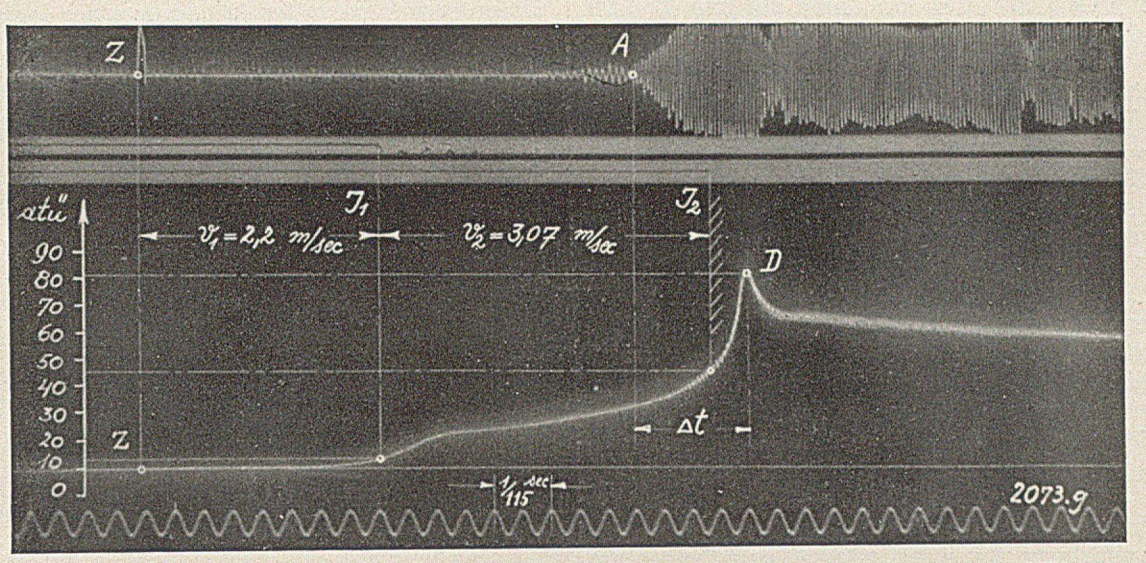

Abb. 2. Hexandampf 2,92 Vol.-%. $p_e = 10$ atü, $t_0 = 150°$, $\lambda = 0{,}735$, Geräuschfrequenz $= 1850\ s^{-1}$.

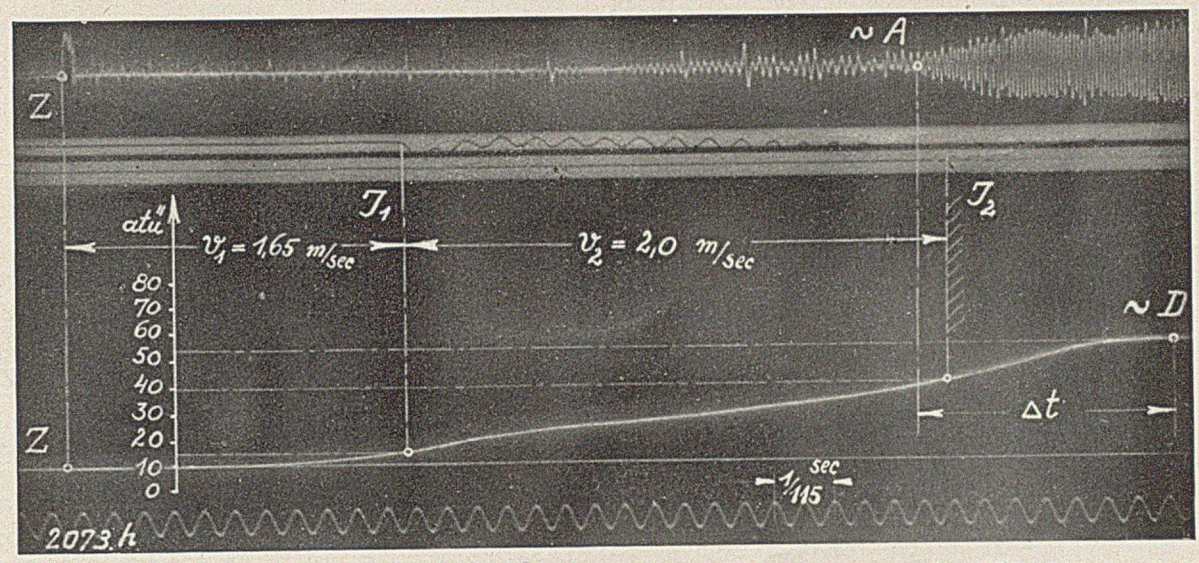

Abb. 3. Hexandampf 1,54 Vol.-%. $P_e = 10$ atü, $t_0 = 150°$, $\lambda = 0{,}735$, Geräusch $= 1850\ s^{-1}$.

Tabelle 1.

Nr.	Konzentration der Gemische	Anfangsdruck	Anfangstemperatur	Luftüberschußzahl	Durchbrennzeit von Zündung bis Höchstdruck für 23,5 cm Bombenlänge	Lineare Verbrennungsgeschwindigkeit	Verpuffungsgeschwindigkeit für 23,5 cm Bombenlänge	Höchstdruck	Drucksteigerungsverhältnis	Zeit zwischen hörbarem Geräuschbeginn u. Druckmaximum	Verhältnis von Δt zur Durchbrennzeit
	Vol.-%	p_c	t_0	λ	t	v_1	v_0	p_{max}	$\frac{p_{max}}{p_c}$	Δt	$\frac{\Delta t}{t} \cdot 100$
	—	atü	°C	—	sec	m/sec	m/sec	atü	—	sec	%
1	2,87			0,75	0,087	2,45	2,70	~73,0	~7,30	0,022	25
2	2,69			0,80	0,073	3,10	3,22	65,0	6,50	0,017	23
3	2,40			0,9	0,062	3,65	3,79	58,0	5,80	0,013	21
4	2,17	10,0	150	1,0	0,066	3,65	3,56	56,0	5,60	0,016	24
5	1,97			1,1	0,077	3,65	3,05	54,0	5,40	0,023	30
6	1,81			1,2	0,096	2,75	2,45	53,0	5,30	—	—
7	1,67			1,3	0,126	2,10	1,87	52,0	5,20	—	—
8	1,55			1,4	0,180	1,55	1,30	51,5	5,15	—	—

Diese Annahme ist um so mehr berechtigt, als *Wendlandt* (12) festgestellt hat, daß die Reaktionszeit, die ein Molekül zum vollständigen Umsatz benötigt, unter Umständen so groß sein kann, daß innerhalb der Wellenzone die Verbrennung nicht mehr vollständig ist. Als weiterer wichtiger Befund war die Tatsache zu verzeichnen, daß etwa vom zweiten Knickpunkte an über D hinaus eine vibrierende Verbrennung einsetzt, deren Frequenz genau dieselbe ist wie die des gleichzeitig einsetzenden Geräusches, so daß damit der unmittelbare Zusammenhang zwischen Geräusch und Gasdruckschwingungen dargetan ist. Die beobachtete Frequenz ist lediglich von der Länge des Verbrennungsraumes abhängig. Weiterhin wurde experimentell bewiesen, daß zwischen dem oberen und unteren Boden eine Druckwelle mit Überschallgeschwindigkeit von ca. 800 m/s hin und her pendelt. Je größer die Länge des Verbrennungsraumes, um so niedriger ist die Frequenz der Geräusch- und Druckschwingungen, wir haben einen tiefen Geräuschton; die Frequenz wird aber höher, je kürzer der Verbrennungsraum ist, d. h. in der gleichen Zeit finden mehr Wechsel statt als im ersten Falle; das Geräusch hat dann hierbei einen hohen (schrillen) Ton. Bezüglich der Gasdruckschwingungen wurde festgestellt, daß sie in der Größenordnung von 5% des erreichten Maximaldruckes liegen, d. h. wir haben z. B. im Bild 2 einen dauernden Wechsel von ±2 atü über und unter dem erreichten Maximaldruck; es kommt demnach zum statischen Maximaldruck von ca. 82 atü noch eine um ±2 atü schwingende Wechselbelastung hinzu. Es ist interessant festzustellen, daß die Frequenz der Gasdruckschwingungen, die *Lorentzen* (6) bei einer Bombe von 25 cm Länge mit 1500 bis 1700 s^{-1} beziffert, sich mit unseren Ergebnissen deckt, die bei gleicher Bombenlänge, jedoch etwas anderen Versuchsbedingungen sowohl für Geräusch als auch Druck zu etwa 1850 s^{-1} festgestellt wurden (13).

Systematische Untersuchungen.

Als Beispiel seien Untersuchungen an Hexan-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° wiedergegeben. Tabelle 1 und Abb. 4 zeigen die Ergebnisse. Man sieht, daß die Durchbrennzeit t von der Zündung bis zum Maximaldruck und ebenso die Zeit Δt des Einsatzes des Verbrennungsgeräusches bis zum Druckmaximum mit zunehmender Konzentration bei etwa $\lambda = 0{,}9$ seinen niedrigsten Wert erlangt, um dann wieder zuzunehmen. Der Verlauf der Verbrennungsgeschwindigkeit strebt von den fetteren Gemischen ($\lambda < 1$) einem Maximum zu, um von da ab bei mageren Gemischen ($\lambda > 1$) wieder abzufallen. Der Maximalwert der Verbrennungsgeschwindigkeit liegt bei allen Versuchen bei etwa $\lambda = 0{,}9$. Obwohl man ihn eigentlich bei $\lambda = 1$ vermuten müßte, so trifft dieses doch nicht zu. Auch *E. Terres* und *J. Wieland* (14) fanden, daß die maximale Flammengeschwindigkeit von CH_4-Luft-Gemischen jenseits des theoretischen Gemisches liegt; das entspricht auch etwa den Verhältnissen, wie sie im Motor bei der maximalen Leistung auftreten.

Die gleichzeitig verlaufenden Druckvorgänge zeigen die unteren Kurven der Abb. 4. An der Ionisationsstelle

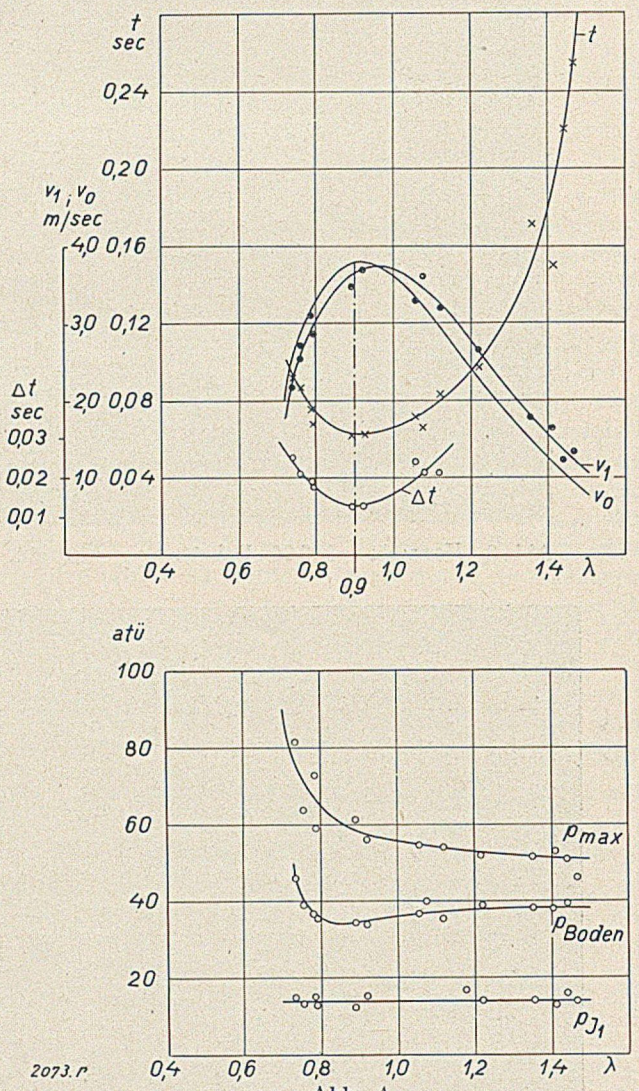

Abb. 4.
Verbrennungszeiten, -drucke und -geschwindigkeiten von Hexandampf-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° Anfangstemperaturen in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl λ.

J_1 ist der Druck nur wenig gestiegen und bei den verschiedenen Konzentrationen gleich. Die am Boden der Bombe eingetretene Drucksteigerung verläuft zunächst linear unter geringer Abnahme, um dann bei $\lambda = 0{,}8$ stark ansteigend einem unbekannten Maximum zuzustreben. Der Maximaldruck steigt mit zunehmender Konzentration zunächst regelmäßig, um dann von $\lambda = 0{,}8$ ab eine starke Drucksteigerung zu erfahren.

Die Verbrennungstemperatur derart schnell verlaufender Vorgänge hat man bislang experimentell noch nicht in zusagender Weise bestimmen können. Man ist hier lediglich auf rechnerische Methoden angewiesen. Wie sich die Verhältnisse bei den berechneten und aus den Maximaldrucken gefundenen Verbrennungstemperaturen sowie der Abgase gestalten, zeigt Tabelle 2. Die Spalten 2 bis 4 geben die Konzentration der angewandten Hexandampf-Luft-Gemische sowie die daraus berechnete Luftüberschußzahl λ an. Die Heizwerte der Gemische, Spalte 5, wurden aus der Konzentration und dem bekannten Heizwert des Kohlenwasserstoffes berechnet. Spalten 6 bis 12 geben die Ergebnisse der Abgasanalyse und Spalte 13 deren Heizwert wieder, soweit sie noch brennbare Anteile enthalten. In der Spalte 14 sind die theoretischen maximalen Verbrennungstemperaturen wiedergegeben. Die sich hieraus ergebenden maximalen Drucke bezeichnet Spalte 15 und endlich Spalte 16 die experimentell ermittelten, während Spalte 17 die aus den gefundenen Drucken sich ergebenden Verbrennungstemperaturen angibt.

Die Konstanten des zur Verbrennung benutzten Hexans waren folgende: $C = 83{,}49\%$; $H = 16{,}43\%$; $L_{min} = 11{,}84$ N m³/kg; $H_u = 10\,422$ kcal/kg.

Die Verbrennungstemperatur t wurde aus folgender Formel berechnet:

$$t = \frac{H_u + \lambda \cdot L_{min(mol)} \cdot \left[Mc_v\right]_{Luft}^{t'} \cdot t'}{\frac{C}{12}\left[Mc_v\right]_{CO_2}^{t} + \frac{H}{2}\left[Mc_v\right]_{H_2O}^{t} + (\lambda - 0{,}209) \cdot L_{min(mol)} \cdot \left[Mc_v\right]_{N_2}^{t}}$$

Hierin bedeutet:

H_u = Heizwert des Hexans in kcal/kg,
λ = Luftüberschußzahl,
$L_{min(mol)}$ = Mindestluftmenge in Mol (1 Mol = 22,4 N m³)
$Mc_v^{t \text{ bzw. } t'}$,
Mc_v Luft, CO_2, H_2O, N_2
= molekulare Wärme bei der Verbrennungstemperatur t bzw. bei der Anfangstemperatur t' für Luft, CO_2, H_2O und N_2,
C = %-Gehalt des Kohlenwasserstoffs an C bezogen auf 1 kg,
H = %-Gehalt des Kohlenwasserstoffs an H bezogen auf 1 kg.

Als molare Wärme bei konstantem Volumen wurden die neuesten Werte von *Nernst* und *Wohl* (15) benutzt.

Der maximale Druck oder auch die aus dem gefundenen Maximaldruck sich ergebende Verbrennungstemperatur berechnet sich nach folgender Formel:

$$P_{max} = \frac{T_{max}}{T} \cdot f$$

worin p = Anfangsdruck, T_{max} = absol. Verbrennungstemperatur und T = absol. Anfangstemperatur (= 150+273); f ist ein Faktor, der die Molekülzahländerung bei der Reaktion berücksichtigt; er betrug für Hexan = 1,06.

Bei der Formel für die Verbrennungstemperatur ist zu berücksichtigen, daß diese nur für vollständige Verbrennung gilt und für Luftüberschußzahlen, die größer als 1 sind; die Formel hat demnach zur Voraussetzung, daß als Verbrennungsprodukte nur CO_2, H_2O, N_2 und bei $\lambda = 1$ O_2 in den Abgasen vorhanden sind. In besonderem Maße sind diese Verhältnisse bei Betrachtung der Werte der Verbrennungstemperatur bei stärkerem Luftmangel zu berücksichtigen. Bei der Formel wird stets vollkommene Verbrennung vorausgesetzt; da bei Luftmangel der Energieinhalt des ganzen Systems größer wird, so werden auch höhere Verbrennungstemperaturen errechnet, als sie tatsächlich erreicht werden, denn es wird sich von dem Gemisch nur so viel umsetzen, als Verbrennungsluft zur Verfügung steht. Es ist daher aus diesen und noch anderen Gründen nicht möglich, die maximale Verbrennungstemperatur insbesondere bei starkem Luftmangel rechnerisch einwandfrei zu ermitteln; je unvollständiger die Verbrennung wird, um so ungenauer werden die nach obengenannter Formel errechneten Verbrennungstemperaturen.

Die rechnerische Ermittlung der Maximaldrucke ist, wie aus der Formel hervorgeht, vom Anfangsdruck, von der Anfangstemperatur, der maximalen Verbrennungstemperatur und der Änderung der Molekülzahl abhängig. Fest bestimmbare Größen sind lediglich Anfangstemperatur und Druck, während Verbrennungstemperatur und Molekülzahländerung von der Konzentration des Luft-Brennstoff-Gemisches abhängig sind. Für die Verbrennungstemperatur, die rechnerisch ermittelt wurde, gilt das vorher Gesagte; da diese bei unvollkommener Verbrennung wesentlich höher ist, als sie der wahren entspricht, so werden auch die aus rechnerischen Verbrennungstemperaturen ermittelten Maximaldrucke wesentlich höher ausfallen, als sie in Wirklichkeit zu erwarten sind. Nur geringen Einfluß wird die Änderung der Molekülzahl auf das Ergebnis der berechneten Maximaldrucke haben, da sie sich im Bereich der unvollkommenen Verbrennung nicht ausschlaggebend verändern kann.

Tabelle 2.

Versuch	Konzentration			Heizwert Gemisch H_u	Abgase, trocken Vol.-%							Heizwert Abgase H_u'	Verbrennungstemperatur berechnet	Verbrennungsdruck berechnet	Verbrennungsdruck gefunden	Verbrennungstemperatur gefunden
Nr.	g/Nm³	Vol.-%	λ	Kcal/Nm³	CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Kcal/Nm³	t' °C	p' atü	p atü	t °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	105,0	2,74	0,780	1 093	7,8	0	0,3	10,0	5,5	0,2	76,1	470	2 830	78	67	2 320
2	102,7	2,69	0,799	1 070	7,9	0	0,1	8,4	5,8	0,2	77,6	421	2 790	77	65	2 310
3	93,0	2,42	0,883	970	10,6	0	0,2	4,6	3,8	0	80,8	238	2 600	72	58	2 050
4	84,3	2,20	0,977	880	12,4	0	0,2	1,8	0,6	0	85,0	70	2 410	67	56	1 980
5	83,9	2,19	0,982	878	12,0	0	0,2	2,0	1,0	0	84,8	86	2 410	67	56	1 980
6	82,5	2,15	1,04	850	13,2	0	0,8	0,8	0,2	0	85,0	29	2 320	65	54	1 920
7	73,6	1,92	1,13	770	13,6	0	1,6	0	0	0	84,8	—	2 220	62	53	1 850
8	61,5	1,60	1,35	644	10,8	0	4,6	0	0	0	84,6	—	1 925	55	52	1 810
9	59,2	1,54	1,40	618	10,8	0	4,1	0	0	0	85,1	—	1 870	54	51	1 770
10	56,8	1,48	1,46	594	9,0	0	6,2	0	0	0	84,8	—	1 810	52	51	1 770
11	54,3	1,42	1,54	568	Keine Verbrennung											

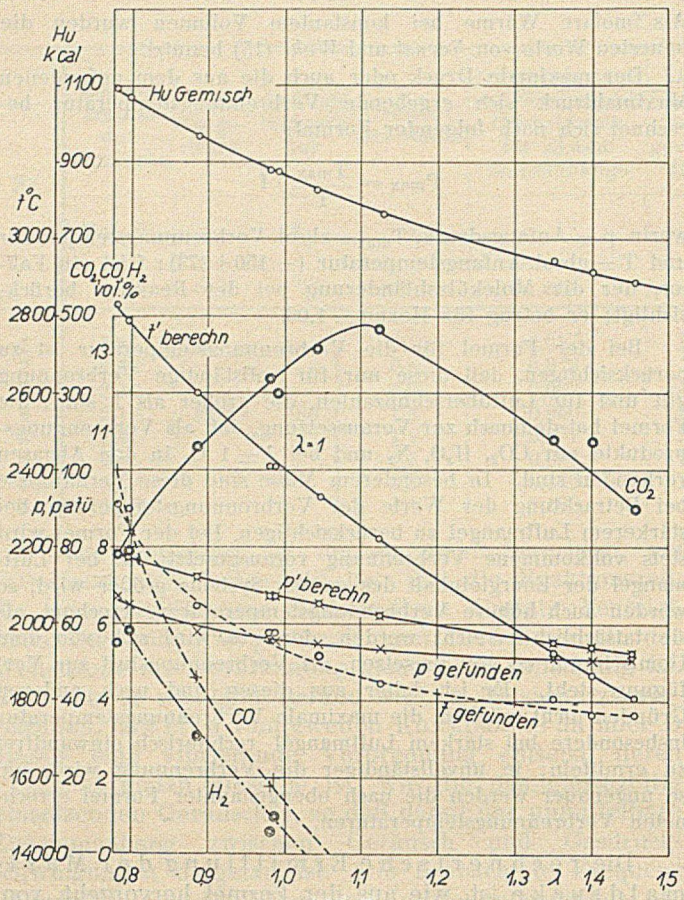

Abb. 5.
Verbrennungstemperatur, Verbrennungsdrucke und Abgase von Hexandampf-Luft-Gemischen bei 10 atü Anfangsdruck und 150° Anfangstemperatur in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl λ.

In Abb. 5 sind diese Ergebnisse in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl dargestellt. Der Verlauf der in den Abgasen enthaltenen Mengen CO_2, CO und H_2 ist der gleiche, wie er schon bei früheren Versuchen gefunden wurde (16). Die Differenz im Verlauf der Kurven der berechneten und gefundenen Drucke wird mit zunehmender Konzentration daher größer; sie ist um 2 bis 12 atü niedriger, entsprechend 4 bis 15%. Analog verhalten sich die berechneten und aus den Maximaldrucken gefundenen Verbrennungstemperaturen. Nach diesen schwankt der Wärmeverlust während der Verbrennung zwischen 2 und 19%. [A. 57.]

Literatur.

1. *O. Wawrziniok* u. *H. Martin*, Automobiltechn. Ztschr. **34**, 545 [1931].
2. *D. A. Keys*, Philos. Magazine **42**, 473 [1921].
3. *Sh. Watanabe*, Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. **12**, 82 [1929].
4. *J. Kluge* u. *H. E. Linckh*, Forschung auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens **2**, 153 [1931].
5. *K. Schnauffer*, Sonderheft VDI., Dieselmaschinen **V**, 127 [1931].
6. *J. Lorentzen*, Ztschr. angew. Chem. **44**, 133 [1931].
7. *O. Klüsener*, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens **309**, 34 [1928].
8. *Mallard* u. *Le Chatelier*, Annales des Mines, Serie 8, Tome 4 [1883].
9. *O. Klüsener*, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ing.-Wesens **309**, 31 [1928].
10. *O. Wawrziniok*, *H. Martin* u. *H. Schildwächter*, Automobiltechn. Ztschr. **35**, 311 [1932].
11. *G. B. Maxwell* u. *R. V. Wheeler*, Petr. Times **21**, 948 [1929]; Ind. Engin. Chem. **20**, 1041 [1928].
12. *Wendlandt*, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 637 [1924]; **116**, 227 [1925].
13. *O. Wawrziniok*, *H. Martin* u. *H. Schildwächter*, Automobiltechn. Ztschr. **36**, 77 [1933].
14. *E. Terres* u. *J. Wieland*, Gas- u. Wasserfach **73**, 97, 125 [1930].
15. *Nernst* u. *Wohl*, Ztschr. techn. Physik **10**, 608 [1929].
16. *O. Wawrziniok* u. *H. Schildwächter*, Automobiltechn. Ztschr. **35**, 314 [1932].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reichsausschuß für Metallschutz[1]).

8. Korrosionstagung und Jahreshauptversammlung. Berlin, 19. und 20. Mai 1933.

Nach Eröffnung der Tagung durch den Vorsitzenden, Prof. Dr. Maaß, weist Magnifizenz Prof. Dr. Tübben auf die Bedeutung der Korrosionsforschung in Anbetracht der jährlichen Millionenverluste durch Korrosion hin. Ministerialrat Dr. Ellerbeck beglückwünscht im Namen der Behörde und als Vertreter des Reichsverkehrsministeriums den Reichsausschuß und betont den Wert seiner Arbeiten, wobei er gleichzeitig auf die Arbeitsgemeinschaft „Korrosion" verweist. Reg.-Rat Dr. Wiederholt schildert den Wert der Gemeinschaftsarbeit und plädiert für Zusammenfassung aller mit der Bekämpfung der Korrosion beschäftigten Kräfte.

Prof. Dr. Maaß berichtet über die *Bedeutung der Korrosionsforschung*, die zu einer neuen Wissenschaft herangereift ist und die von Jahr zu Jahr mehr das allgemeine Interesse der Fachwelt erweckt. Mit Hinweisen auf die Untersuchungen in seiner Abteilung der Chemisch-Technischen Reichsanstalt und auf die beim Reichsausschuß gegründeten Arbeitsausschüsse und deren Tätigkeit schließt Prof. Dr. Maaß seinen Vortrag. —

Prof. Wolf Johannes Müller, Wien: „*Neue Versuche über das Rosten des Eisens auf Grundlage der neuen Passivitätsforschung*[2])." (Nach Versuchen von W. J. Müller und W. Machu.)

Nach einer Besprechung der Ergebnisse der Arbeiten von *Heyn* und *Bauer*, insbesondere der von ihnen untersuchten Verschiedenheiten in der Wirkung der einzelnen Elektrolyte auf das Rosten des Eisens, wird die Theorie von *Evans* geschildert, die die Rolle einer schützenden Oxydhaut beim Rosten des Eisens weitgehend klarlegt. Besondere Bedeutung kommt in dieser Theorie dem Umstand zu, ob die Oxydhaut während des Rostens zerstört wird oder unversehrt bleibt. Die Anschauungen und Untersuchungen des Vortr. über die Passivität der Metalle erlauben es nun, die Vorgänge bei der Veränderung der Oxydhaut weitgehend zahlenmäßig zu verfolgen. Besonders die Feststellung der „Passivierungszeit" (Zeit bis zum Eintreten der Passivierung durch Bildung von Eisensalzschichten bei anodischer Behandlung) erlaubt weitgehende Schlüsse über Dicke, Leitfähigkeit und Poren der Oxydhaut. Zunächst wird festgestellt, daß es eine porenfreie Oxydhaut nicht gibt. In alkalischer Lösung wird infolge des Lokalstroms zwischen den Poren und den von der Oxydhaut bedeckten Stellen die Fläche der Poren (in Übereinstimmung mit dem Gesetz der Selbstpassivierung) rasch so klein, daß der schließlich noch vorhandene Lokalstrom für die Korrosion belanglos ist. In saurer Lösung (besonders bei $p_H < 3$) wird die Oxydhaut abgestoßen, und es tritt rasche Korrosion ein. In neutraler Lösung (p_H etwa 5 bis 9) nimmt mit der Zeit die Zahl der Poren stark zu („Niederbruch" der Oxydhaut bei *Evans*), was qualitativ schon an der von *Heyn* und *Bauer* beobachteten Potentialverunedlung verfolgt werden kann. Aus Versuchen mit Natriumsulfatlösungen wird geschlossen, daß es sich bei der Zerstörung der Oxydhaut in neutralen Lösungen um kolloidchemische Vorgänge handelt, die in verdünnten Lösungen rascher vonstatten gehen als in konzentrierten, wodurch das raschere Rosten in verdünnten Elektrolytlösungen erklärt wird. —

Aussprache. Dr. Cassel hält die Theorie des Vortr., soweit sie über die Theorie von *Evans* hinausgeht (besonders betreffs der Rolle der Eisensalzschichten), für nicht befriedigend begründet. — Prof. Bodenstein weist darauf hin, daß die

[1]) Die Vorträge, welche Anstrichfarben behandeln, sind in Chem. Fabrik **6**, 329 [1933], referiert.

[2]) Vgl. dazu *W. J. Müller*, diese Ztschr. **46**, 197 [1933]; **42**, 688, 811, 1158 [1929].

Versuche des Vortr., bei denen die Salzschichten auftreten, weniger die Grundlagen für eine neue Korrosionstheorie bieten sollen, als daß sie ein Mittel an die Hand geben, über den Zustand der Oxydhaut zahlenmäßige Feststellungen zu machen. — Dr. Liebreich vermißt in dem Vortrag die durch das Gefüge des Eisens bedingten Lokalelemente (im Sinne *Palmaers*), die das Rosten in späteren Zeitpunkten bestimmten, während die Oxydhauttheorie der Korrosion seiner Meinung nach nur für den Anfangszustand gelte. — Vortr. entgegnet, daß er nur die Lokalströme untersucht hätte, die zwischen den Poren und der Oxydhaut aufträten. — Prof. Bodenstein macht auf die möglichen Zusammenhänge zwischen den beiden Arten von Lokalströmen aufmerksam. — Dr. Schikorr hält eine kolloidchemische Auflösung der Oxydhaut für schwer vereinbar mit der stark flockenden Wirkung der Sulfationen. Unterschiede in der Korrosionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erklärten sich häufig aus verschiedener Löslichkeit des Sauerstoffs. — Vortr. hält diese Erklärung bei seinen Versuchen für nicht wahrscheinlich. — Dr. Nettmann geht auf die Versuche ein, mit Hilfe von Elektronenbeugung festzustellen, ob die passivierende Schicht aus Oxyd oder aus Sauerstoff bestehe. — Vortr. berichtet, die neuen Versuche, die Passivität auf eine Sauerstoffschicht zurückzuführen, gingen auf eine gelegentliche mündliche Äußerung *Langmuirs* zurück, der selbst im übrigen zur Passivitätsfrage nicht Stellung genommen habe. Ein einwandfreier Beweis für diese Theorie sei nicht geführt worden. —

Geheimrat Dr. K. Beck, Berlin: *„Metallwerkstoffe und Korrosion in der öffentlichen Gesundheitspflege."*

Vortr. erläutert den Zusammenhang zwischen Korrosionsbekämpfung und Hygiene, wobei er die Angreifbarkeit der Gefäßbaustoffe für Lebensmittel auch durch sehr schwache Säfte anführt. Da hierdurch verhältnismäßig große Metallmengen in den menschlichen Organismus gelangen können und die Lebensmittel auch leicht in ihrem Aussehen, Geschmack und Nährwert durch lösliche Bestandteile des Werkstoffes verändert werden können, sind die in den verschiedenen Staaten getroffenen gesetzlichen Maßnahmen auf medizinischer, toxikologischer, hygienischer, ernährungsphysiologischer und nahrungsmittelchemischer Erfahrung aufgebaut, wobei vielfach Kompromisse zwischen einer Maßnahme und der Wirtschaftlichkeit geschlossen werden müssen. Bei der Beurteilung metallischer Werkstoffe vom hygienischen Standpunkt aus weist Vortr. besonders auf die Ausführungen von *K. W. Lehmann*, Würzburg, sowie auf den im Handbuch für Lebensmittelchemie veröffentlichten Beitrag über Gifte von Prof. *Rost* hin. Bei der toxikologischen Beurteilung der Frage ist vor allem zwischen akuten und chronischen Vergiftungen zu unterscheiden. Während erstere, die früher besonders bei Verwendung von Blei auftraten, nur noch selten vorkommen, sind die Gefahren chronischer Vergiftungen leicht durch Verunreinigungen der Bedarfsgegenstände (beispielsweise durch Arsen) gegeben, weshalb auch für den Reinheitsgrad der Baustoffe Vorschriften bestehen. Ähnlich wie Blei und Arsen verhalten sich Antimon und teilweise auch Cadmium, jedoch gibt Sb nur bei der Möglichkeit löslicher und resorbierbarer Verbindungen zu Bedenken Anlaß. Gegen das für Bestecke usw. vielfach verwandte Britanniametall ist jedoch bei normaler Verwendung kein Einwand zu erheben. Bei Cd ist besonders, wenn es als metallischer Überzug verwendet wird, Vorsicht am Platze. Chronische Vergiftung durch Cu, Zn, Sn und Cr sind bisher nicht bekannt. Akute Vergiftungen hiermit sind nur dann zu befürchten, wenn die genannten Metalle in großen Mengen in den menschlichen Körper gelangen. Ganz allgemein soll die Aufnahme von Schwermetallen durch den Organismus soweit als möglich verhindert werden. Gegen Au, Ag, Fe, Al und Ni bestehen jedoch keine gesundheitlichen Bedenken. Vortr. erwähnte die in der Leber vielfach vorkommende Anreicherung der aufgenommenen Schwermetalle. Eine ausgesprochene Schädigung des Körpers durch diese Schwermetalle ist bisher nicht einwandfrei nachgewiesen. Die bei Hg, As und Pb festgestellten Aufspeicherungen im Körper verlangen jedoch Vorsicht, da die verschiedene Wirkung der Schwermetalle vielleicht rein quantitativ ist. Vortr. führt nun unter Erörterung einzelner Paragraphen die Entstehung und Bedeutung des Lebensmittelgesetzes vom Juli 1927 aus. Als Ersatz für das im Jahre 1887 erlassene, heute veraltete Sondergesetz über die Verwendung von Pb und Zn liegt der Regierung ein Entwurf über die Verwendung Pb-, Zn-, Sb-haltiger Gegenstände vor, der sich auch mit der Verzinkung von Gebrauchsgegenständen und mit dem Antimongehalt von Emaille befaßt. Zum Schluß berichtet Vortr. über den im Reichsausschuß für Metallschutz gebildeten Unterausschuß, der die gesetzlichen Vorschriften des In- und Auslandes bearbeitet und Untersuchungen über die Angreifbarkeit und Auswahl der Werkstoffe tätigt, und regt eine kräftige Mitarbeit der metallverarbeitenden Industrien an. —

In der *Aussprache* schlägt Dr. Moll vor, Entscheidungen über Schädlichkeit oder Unschädlichkeit von Werkstoffen durch eine neutrale Stelle und nicht durch Interessenverbände klären zu lassen, um unhaltbare Behauptungen von Geschäftsgegnern zu unterbinden. —

Dr.-Ing. Mann, Berlin: *„Zur Frage des Einflusses der Wärmebehandlungen härtbarer Aluminium-Walzlegierungen auf ihre Korrosionsbeständigkeit gegen Seewasser."*

Die bei den aushärtbaren Al-Walzlegierungen zur Erzielung höchster Festigkeit notwendige Warmbehandlung bringt meistens eine erhebliche Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit mit sich. Die meisten Versuche, im Flugzeugbau die wärmeaushärtbaren Legierungen einzuführen, scheiterten daran. Es wurden daher in der D. V. L. systematische Untersuchungen über die für Festigkeit und Korrosion maßgebenden Faktoren der Wärmebehandlungen vorgenommen. Vortr. weist besonders auf die bereits vorhandenen Arbeiten von *Wiederholt*, *Horn*, *Brenner* und *Meißner* hin. Die Versuche wurden auf Grund der ingenieurmäßigen Forderungen durchgeführt, wobei sich als besonders brauchbar das an der D. V. L. von *Rackwitz* und *Schmidt* entwickelte Prüfverfahren erwies. An den vergütbaren Al-Walzlegierungen Duralumin 681 B und Lautal VLW 14 wurde der Einfluß der Glüh- und Aushärtungstemperatur und -dauer auf die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen gegen Seewasser untersucht. Die Ergebnisse wurden im Zugversuch und metallographisch gewonnen. Vergleichsversuche zwischen bei 460 bis 540° geglühten, abgeschreckten und bei Raumtemperatur ausgelagerten Stäben und solchen bei 505—510° geglühten, abgeschreckten und 16—48 Stunden bei 75 und 180° warm ausgehärteten zeigten nur geringen Einfluß der Glühtemperatur auf die Korrosion (höchste Beständigkeit für Duralumin 681 B bei 510°, für Lautal VLW 14 bei 515—520°), dagegen starke Abhängigkeit der Korrosion von der Aushärtungstemperatur und -dauer. Das Maximum der Korrosion (vorwiegend interkristallin) liegt für Duralumin 681 B bei 125—145°, für Lautal VLW 14 bei 100—145° bei 16—48stündiger Aushärtungsdauer. Als Ursache hierfür gilt die Bildung von $CuAl_2$-Keimen, die den Anstoß zur $CuAl_2$-Kristallbildung geben. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge derart zu, daß schließlich Zusammenballung dieser $CuAl_2$-Keime eintritt. Der Angriff, der zunächst entsprechend der feinen Verteilung gleichmäßig erfolgt, lokalisiert sich entsprechend der Zusammenballung. Die interkristalline Korrosion wird hierbei durch die vorwiegende Ablagerung der $CuAl_2$-Phase an den Korngrenzen erklärt. —

In der *Aussprache* weist Dr. Schmidt auf Untersuchungen der Einbrennlacke als Oberflächenschutz für Leichtmetalle hin. Diese ergaben eine Verschlechterung der Haftfähigkeit mit abnehmender Korrosionsbeständigkeit des Untergrundes, die wiederum durch die verhältnismäßig hohe Einbrenntemperatur des Lackes hervorgerufen wird. Es sind daher Einbrennlacke bei Duralumin nur dann verwendbar, wenn sie nicht mehr als 5 Stunden bei höchstens 100° benötigen. In diesem Falle ist die Abnahme der Festigkeit infolge des besseren Korrosionsschutzes durch den Einbrennlack mit in Kauf zu nehmen. Für Lautal und Elektron sind Einbrennlacke verwendbar, da die Einbrenntemperaturen für diese Metalle noch unschädlich sind. —

Obering. Wüstner, Stöbnitz: *„Die Rohrkorrosion in der Zuckerindustrie."* (Vortragender: Obering. Höhler.)

Nach einem Überblick über Aufbau und Zweck der Apparate und ihrer Baustoffe in der Zuckerindustrie weist Vortr. auf die mehrere hundert Tonnen betragenden Rohranlagen einer Zuckerfabrik hin und stellt die für diesen Sonderzweck in Frage kommenden Werkstoffe (Kupfer, Messing 60, 63 und 70, Sondermessing, Nickelkupfer und Flußeisen) gegenüber. Ferner wird an Hand von praktischen Beispielen der Einfluß der Kon-

stitution der Legierungen auf den chemischen Angriff behandelt. Bei Vergleichsversuchen im Betrieb ist Messing am stärksten angreifbar, während Sondermessing um 23% und Bronze um 49% beständiger war. Am günstigsten verhielt sich unter den angewandten Bedingungen Flußeisen, das jedoch den Nachteil hat, während der Ruhepausen zwischen den Kampagnen durch Feuchtigkeit und Sauerstoff angegriffen zu werden. Warmverformte Nichteisenmetalle zeigten sich beständiger als kaltverformte. Zum Schluß werden Vorschläge über die Prüfung der Korrosionsbeständigkeit der Rohre gemacht. —

Dr. H. Cassel, Berlin: *„Über Versuche zur galvanischen Abscheidung von Chromlegierungen aus chromsäurefreien Bädern."*

Die elektrolytische Abscheidung von reinem Chrom aus Sulfat-, Chlorid- und Jodidbädern auf Kupfer bzw. Messing als Trägermaterial bei Stromdichten von 0,015 bzw. 0,1 Amp./cm² hört nach kurzer Zeit auf. Für dieses Verhalten wird die Veränderung der Überspannungen von Chrom (Zunahme) und Wasserstoff (Abnahme) verantwortlich gemacht. Versuche zur Steigerung der Wasserstoffüberspannung (niedrige Badtemperatur, Zusatz von Li-, K-, Mg- und Al-Sulfat zur Verdrängung der Wasserstoffionen aus der an den Elektroden anliegenden *Helmholtz*schen Doppelschicht) waren, abgesehen von geringfügiger Verbesserung durch Mg-Salz, erfolglos. Es ist auch nicht gelungen, durch Beimengungen von Metallen mit höherer Wasserstoffüberspannung (Zn, Cd) Chromlegierungen in brauchbarer Form niederzuschlagen. Zwar erhält man Zn-Cr-Legierungen sowie auch Ni- und Fe-Legierungen, jedoch sind Aussehen und Haftfestigkeit schlecht. Ähnlich wirken sich Ag und Hg aus, Sn und Pb liefern schwammige Niederschläge. Vielleicht kann man durch Wahl anderer Anionen für die Chromionen bessere Abscheidungsbedingungen schaffen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Internationaler Glas- und Keramik-Kongreß in Mailand.

16.—25. September 1933.

Bisher angemeldete Vorträge: V. Bodin: *„Schmelz- und Angriffswirkung des Kalks in Tonen und feuerbeständigen Produkten."* — F. Boella: *„Silico-Tonklinker in einem Wannenofen."* — P. Bremond: *„Die Gasdurchlässigkeit der keramischen Produkte bei verschiedenen Temperaturen."* — R. Dubrisay: *„Die Umwandlung des Kaolins durch Brennen."* — A. Granger: *„Revision der Porzellanklassifizierung."* — H. Hirsch: *„Materialprüfung in der Keramik."* — L. Longchambon: *„Messung des Leitfähigkeitskoeffizienten feuerfester Materialien."* — A. E. J. Vickers u. J. A. Sudgen: *„Ein erprobtes Verfahren zur Messung der ‚Nachkontraktion' feuerfester Materialien."* — M. H. Bigelow u. A. Silverman: *„Ursache der roten Farbe im Selen-Rubinglas."* — M. Conti u. L. Riccioli: *„Die modernen physikalischen Hilfsmittel in der Wissenschaft und Industrie des Glases."* — B. P. Dudding: *„Die Wissenschaft und die Glasindustrie in England seit dem Weltkrieg (1918)."* — G. Keppeler: *„Neue Untersuchungen über die chemische Widerstandsfähigkeit der Gläser."* — J. M. Posnanski: *„Stand der wissenschaftlichen Versuchsarbeiten auf dem Glasgebiet in U.S.S.R."* — K. Quasebart: *„Bedeutung wissenschaftlicher Forschung in der Technik der Glasverarbeitung und internationale Zusammenarbeit."* — F. H. Zschacke: *„Die Bestimmung des Herstellungsverfahrens bei einem gegebenen Glas."* — Lechevalier-Chevignard: *„Unterrichts-Organisation der Keramik in Frankreich."* — L. Litinski: *„Moderne Verfahren in der Fabrikation feuerfester Produkte."* — G. Nigra: *„Klassifizierung keramischer Produkte."* — V. Artale: *„Die Gießtiegel in der Fabrikation optischer Gläser."* — V. Ctyroky: *„Die Mechanisierung in der Glasindustrie."* — A. Granger: *„Einführung einer internationalen Untersuchungsmethode für Laboratoriumsgläser."* — H. W. Hampton: *„Hitzebeständige Gläser."* — H. Maurach: *„Gestaltung und Betrieb von Glasschmelzöfen beim Wechsel des Brennstoffs."* — A. Mauri: *„Über die internationale Normung der Neutralitätsbestimmungsmethoden für Ampullen.* — A. Quentin: *„Unzerbrechliche Gläser."* — J. Wilson: *„Sicherheitsglas."* — G. Zaniol: *„Glasschmelze in Elektroöfen."*

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Geh. Reg.-Rat Dr. K. v. Auwers, emerit. o. Prof. für organische und physikalische Chemie an der Universität Marburg, feiert am 16. September seinen 70. Geburtstag. — Prof. Dr. R. Sendtner, früherer Direktor der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel in München, feierte am 13. September in Faulenbach bei Füssen seinen 80. Geburtstag.

Dr. Theo Goldschmidt, Generaldirektor der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Schatzmeister des Vereins deutscher Chemiker, feiert am 23. September den Jahrestag der 25jährigen ununterbrochenen Tätigkeit bei seiner Firma.

Dr. Szelinski, Vorstand der Chemischen Untersuchungsanstalt Heilbronn, ist von der Handelskammer Heilbronn als Handelschemiker öffentlich angestellt und beeidigt worden.

Dr. R. Höltje, Priv.-Doz. und Assistent am Chemischen Institut der Bergakademie Freiberg i. Sa., hat den Lehrauftrag für analytische Chemie an die Technische Hochschule Danzig zum 1. Oktober angenommen[1]).

Gestorben: Geh. Kommerzienrat L. Koppel, Berlin, Mitbegründer und früherer Senator der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Stifter des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, am 29. August im 79. Lebensjahr. — Gewerbechemierat i. R. C. Wilde, am 4. September im Alter von 64 Jahren in Swinemünde.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Bez.-Verein Bremen.

Direktor Dr. Paul Spieß †

1877—1933.

Am Morgen des 16. Juli verschied nach langen, schweren Leiden der Fabrikdirektor Dr. phil. Paul Spieß, einer der Begründer des Bezirksvereins Bremen, im Alter von kaum 56 Jahren.

Paul Spieß wurde als dritter und jüngster Sohn des Pfarrers W. Spieß am 23. Mai 1877 zu Stollberg geboren. Nach Besuch des Adolphiums zu Mörs widmete er sich 1897 dem Studium der Chemie in Jena. In Göttingen promovierte er mit dem Prädikat „magna cum laude" zum Dr. phil. und trat nach kurzer Assistentenzeit bei Geheimrat *Wallach* als Betriebschemiker in die Färberei und Appreturanstalt von L. Hirsch in Gera ein. Schon nach einjähriger Tätigkeit siedelte er in die Kammgarnspinnerei Stöhr & Co., Leipzig-Plagwitz, über. 1907 trat er in die Chemische Fabrik Hansawerke, Aktiengesellschaft, Hemelingen bei Bremen, ein, wo er bald zum leitenden Direktor und Vorstandsmitglied berufen wurde. Wichtige Patente zeugen hier von seiner Tüchtigkeit und seinem rastlosen Schaffen. Während der Dauer von über 25 Jahren sind ihm in erster Linie die Erfolge und die steigende Entwicklung der Hansawerke zu verdanken.

Der Kriegsausbruch fand Spieß in den Reihen der Kriegsfreiwilligen. Als Fußartillerist kämpfte er an zahlreichen Stellen der Westfront, so am Hartmannsweiler Kopf, bei Verdun und in der Champagne. Nach zweimaliger Verwundung und inzwischen erfolgter Beförderung zum Leutnant der Reserve wurde Spieß in das Kaiser Wilhelm-Forschungsinstitut nach Berlin-Dahlem berufen. Kurz vor Kriegsschluß ging er nochmals zurück zur kämpfenden Truppe.

Nach dem Kriege setzte sich Paul Spieß mit seinen ganzen Kräften für den Aufbau der Hansawerke ein. Ein schweres Herzleiden, dem er bei seinem rastlosen Tätigkeitsdrang und seiner vorbildlichen Pflichttreue zu wenig Beachtung geschenkt hatte, setzte seinem Leben ein allzufrühes Ende.

Paul Spieß war in Chemikerkreisen durch seine fast regelmäßige Teilnahme an den Tagungen des Vereins deutscher Chemiker eine bekannte, hochgeschätzte und infolge seiner gewinnenden rheinischen Art allgemein beliebte Persönlichkeit. Dem Bezirksverein Bremen, den er ins Leben gerufen hat und dem er jahrelang als Vorsitzender oder als Vorstandsmitglied vorgestanden hat, war er ein treuer Freund.

Wir alle, die wir den allzufrüh Dahingeschiedenen gekannt haben, trauern mit seiner Gattin und seiner Familie um einen unserer Besten. *W. Melzer.*

[1]) Diese Ztschr. 46, 519 [1933].

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. W. Foerst, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.