Mitteilungen.

455. D. Holde: Über die elektrische Erregbarkeit und Leitfähigkeit flüssiger Isolatoren (Benzin, Petroläther usw.).

[Vorgetragen vor der Deutschen Chem. Gesellschaft am 26. Oktober 1914.]

(Eingegangen am 21. November 1914.)

Theoretische Einführung.

M. M. Richter hat in einer kleinen Schrift »Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien«¹⁾ gezeigt, daß beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in Benzin erstere positiv, letzteres negativ elektrisch geladen werden. Durch die Annäherung der Hand (z. B. des Arbeiters in den chemischen Wäschereien) an die im Benzin geschwenkten Wollstoffe kann eine Funkenentladung stattfinden, welche die Veranlassung zu den früher häufig vorgekommenen, in ihrer Ursache nicht klar erkannten Benzinbränden gegeben haben dürfte. Der genannte Autor hat ein vorzügliches Mittel zur Verhütung solcher Brände angegeben. Es ist dies das sog. Antibenzinpyrin oder Richterol, welches aus ölsaurer Magnesia besteht und bereits bei $\frac{1}{20}$ % Zusatz zum Benzin das Entstehen gefährlicher elektrischer Erregungen von Benzin und Wolle verhindert. Eine wissenschaftlich befriedigende Erklärung für die Wirkung des Zusatzes hat Richter nicht gegeben. Er hat wohl festgestellt, daß im Winter, also bei trockner und staubfreierer Luft, zweifellos häufiger Brände infolge von elektrischer Erregung stattfinden als in wärmerer Jahreszeit, aber er hat z. B. nicht die Beziehungen der Leitfähigkeit des Benzins zu dessen Erregbarkeit und zur Temperatur erörtert.

G. Just hat im Jahre 1904²⁾ gezeigt, daß die günstige Wirkung des genannten Zusatzes wahrscheinlich auf einer Erhöhung der spez. Leitfähigkeit des Benzins, die er zu maximal $2 \cdot 10^{-12}$ fand, auf einem Wert der Größenordnung $\kappa = 10^{-10}$ beruht. Dagegen veränderten die kleinen Mengen der Magnesiaseife, ja auch größere Mengen derselben nach Just die Dielektrizitätskonstante nicht in merklicher Weise. Bezüglich des angegebenen Leitfähigkeitswertes für reines Benzin machte er den Vorbehalt, daß er nur einen angenäherten Maximalwert darstelle, weil die von ihm angewendete Methode der Leitfähigkeitsbestimmung von Nernst-Maltby nicht die genauen Werte bei so niedrigen Größenordnungen zu ermitteln gestatte.

¹⁾ 1893, Verlag von R. Oppenheim, Berlin.

²⁾ Z. El. Ch. 10, 202 [1904].

Richter hat später (a. a. O.) geäußert, daß nur die elektrische Erregung der Wolle, nicht diejenige des Benzins gefährlich sei, d. h. daß nur erstere primär zur Funkenbildung bei Annäherung der Hand des Arbeiters Veranlassung gäbe, und daß dadurch sich sekundär das Benzin entzünde. Da nun diese Gefahr bei dem durch Richterolzusatz leitfähiger gemachten Benzin nicht vorliegt, so ist m. E. wohl klar zu schließen, daß nur die Ableitung der elektrischen Erregungen durch das leitfähiger gemachte Benzin sowohl dieses als die Wolle so wenig stark elektrisch erregen läßt, daß eine Funkenentladung beim Hantieren im Waschbottich ausbleibt.

Später¹⁾ hat Richter anlässlich eines auf elektrische Erregung von strömendem Äther zurückzuführenden Brandes dieser Flüssigkeit in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum-Adlershof für die Neufassung der Unfallverhütungsvorschriften der chemischen Berufsgenossenschaft vorgeschlagen, für das Abfüllen von Äther aus den Rohrleitungen in Glasballons oder irdene Gefäße entweder irdene oder Glastrichter oder durch Ketten mit der Erde verbundene Metalltrichter vorzuschreiben, da die dem Äther durch das Strömen in den Zuleitungsröhren erteilten hohen elektrischen Ladungen (bis zu mehreren 1000 Volt) auf den Metalltrichter überfließen und, falls dieser nicht geerdet ist, bei Annäherung der Hand des Arbeiters nachweislich Funkenentladungen und Entzündung des Äthers herbeiführen können. Er zeigte auch, daß Äther, wenn in ihm Wollstoffe auf- und abgeschwenkt werden, je nach dem Wassergehalt des Äthers mehr oder weniger hoch elektrisch erregt wird und zwar wie Benzin negativ, während die Wolle positiv geladen wird.

Das Überfließen der elektrischen Ladungen des Äthers auf den Metalltrichter ergibt sich ohne Zwang aus dessen spezifischer Leitfähigkeit, die z. B. nach späteren Feststellungen von Dolezalek²⁾ zu etwa 10^{-9} angenommen werden kann.

In die Unfallverhütungsvorschriften für Betriebe mit feuergefährlichen Flüssigkeiten war nach Vorschlag von Richter auch die Bestimmung aufgenommen worden, daß alle Rohrleitungen, Aufbewahrungsgefäße usw. leitend mit der Erde verbunden sein müssen, um das Überspringen von Entladungsfunken infolge von ungenügender Ableitung der elektrischen Erregungen zu verhüten. Anlässlich eines späteren größeren Brandes von Benzin in einem Tank, der eben durch Pumpen vom Dampfer aus mit Benzin gefüllt worden war, wurden

¹⁾ Ztschr. f. chem. Ind. 30, 300 [1907].

²⁾ Ztschr. f. chem. Ind. 36, 33 [1913]. Absolut reiner Äther leitet weit schlechter.

die Bedingungen, unter denen sich feuergefährliche Flüssigkeiten beim Strömen unter Druck elektrisch aufladen, von Dolezalek¹⁾ eingehend geprüft. Es zeigte sich bei den gemäß nebenstehender Figur 1 ausgeführten Versuchen, bei denen die Flüssigkeit durch ein Druckgas (Kohlensäure) aus dem Behälter A durch ein Metallrohr D in das (den Tank darstellende) isoliert gelagerte Gefäß B strömte, an dem Ausschlag der Elektrometernadel C, daß die Aufladungen Beträge bis

Fig. 1.

zu mehreren Tausend Volt bei Benzin, Äther, Benzol usw. erreichen können. Die Höhe der Aufladungen hing von der Natur des Rohrmaterials, von dem Druck, der Weite und Länge des Rohrs und dem Feuchtigkeitsgehalt der Flüssigkeiten ab. Dolezalek glaubte wegen der von ihm gefundenen niedrigen Leitfähigkeiten von Benzol ($\kappa = 10^{-12}$) und von Benzin, das bisher als besonders guter flüssiger Isolator angesehen wurde²⁾, daß die dem Benzin und Benzol durch Strömen erteilten hohen Ladungen, so weit sie sich nicht in der Wand des Auffangegefäßes unmittelbar ansammeln, durch Erdung der Wände des Gefäßes nicht schnell beseitigt werden, und daß besonders an der Oberfläche der einströmenden Flüssigkeiten und in der Nähe des eintretenden Strahls Ladungen von gefährlicher Höhe und Dauer auftreten können, gegen welche Erdung der Auffangegefäße nicht als genügender Schutz anzusehen wäre.

Gegen diese, den Vorschlägen Richters für die Unfallverhütungsvorschriften entgegenstehende Auffassung, welche von anderer Seite³⁾ für Benzin geteilt (und auch von mir vor Beginn der nachfolgenden Untersuchungen wegen der bekannten hohen Isolationseigenschaft des Benzins als wahrscheinlich zutreffend angenommen) wurde, wandte sich

¹⁾ Ebenda 35, 166 [1912].

²⁾ Koller und E. v. Schweidler hatten für Benzin und Petroläther κ zu 10^{-14} bis 10^{-15} ermittelt (Winkelmanns Handb. d. Phys., 2. Aufl., IV. Bd., 444 [1905].

³⁾ G. Krämer und Bannow; Ztschr. f. chem. Ind. 35, 166 [1912].

später M. M. Richter¹⁾, Er wies insbesondere darauf hin, daß wegen der von ihm ermittelten (übrigens mit dem »Maximalwert« von Just zufällig genau übereinstimmenden) verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit des Benzins, $\kappa = 2 \cdot 10^{-12}$ die dem Benzin erteilten Ladungen bei geerdetem Auffangegefäß sofort wie bei Äther abfließen müßten. Davon, daß daher tatsächlich die Erdung der Tanks einen genügenden Schutz gegen die Ansammlung gefährlicher elektrischer Ladungen in den Auffangebehältern darbiete, hätten sowohl er wie die HHrn. H. Bunte, Karlsruhe, und Voller, Hamburg, sich durch zahlreiche Versuche im großen und kleinen Maßstab überzeugt.

Da aber Richter in seinen Veröffentlichungen irgendwelche experimentellen oder theoretischen überzeugenden Beweise für seine Auffassung nicht angeführt hat und die von ihm zur Stütze der letzteren erwähnte (nach seinen privaten mir gemachten Mitteilungen mittels der Methode Nernst-Maltby bestimmte) Leitfähigkeit des Benzins $\kappa = 2 \cdot 10^{-12}$ nicht zuverlässig erschien²⁾, so habe ich die Frage, welchen Einfluß einerseits die Leitfähigkeit des Benzins und ähnlicher flüssiger Isolatoren, z. B. Petroläther, Benzol usw., und andererseits die Erdung der Auffangebehälter auf die Ableitung der gefährlichen elektrischen Ladungen in den ausgeströmten genannten Flüssigkeiten ausübt, an eigenen Versuchen studiert. Weitere Auskünfte, welche mir Hr. Richter im Verlaufe dieser Untersuchungen über die Versuchsgrundlagen zu seinen Schlußfolgerungen auf meinen Wunsch privatim erteilt hat, bin ich nicht berechtigt, zu meinen Erörterungen heranzuziehen, die sich somit ausschließlich auf meine eigenen Erfahrungen stützen.

Experimenteller Teil.

1. Leitfähigkeitsbestimmungen nach der Entlademethode Siemens.

Die Mehrzahl der zu den Strömungsversuchen benutzten Proben Benzin und Petroläther wurde vor den Versuchen, in einigen Fällen auch nach den letzteren auf ihre spezifische Leitfähigkeit nach der Entlademethode von Siemens geprüft (Fig. 2). Qualitativ wurde die Leitfähigkeit auch in zahlreichen Fällen in dem ausgeströmten Benzin so geprüft, daß das gemäß Fig. 3 mit dem Benzin im Gefäß *B* in Verbindung stehende Braunsche Elektrometer durch eine geriebene Ebonitstange hoch aufgeladen und beobachtet wurde, ob und wie lange sich bei geerdetem Gefäß *B* die Ladung auf dem Elektrometer hielt.

¹⁾ Ebenda 833.

²⁾ S. a. Koller und E. v. Schweidler, a. a. O.

Zur quantitativen Messung der Leitfähigkeit gemäß Fig. 2 wurde das Benzin in ein kleines messingnes Leitfähigkeitsgefäß *A*, dessen

Fig. 2.

äußere Elektrode (Wand und Deckel) gegen die innere, in das Benzin eintauchende zylindrische Elektrode durch einen Hartgummiring *i* isoliert war, eingefüllt. Das geerdete stehende Gefäß besaß ein kleines Überlaufrohr *a*, welches das Benzin stets in gleicher Höhe aufzufüllen gestattete. Die innere Elektrode *b* dieses Gefäßes wurde gemäß dem Schema der Figur mit einem Luftplattenkondensator von bekannter Kapazität ($C = 10^{-9}$ Farad) und einem Elektroskop verbunden. Der Kondensator, dessen äußerer geerdeter Zylinder und die an ihm befestigten, konzentrisch angeordneten, zylindrischen Platten durch die Hartgummi-Isolierung *c* mit dem inneren Plattensystem verbunden waren, wurde durch eine 220 Volt-Leitung kurz aufgeladen. Alsdann wurde der Anfangsausschlag der Elektroskop-Blättchen in mm und der Betrag des Ausschlags ermittelt, auf welchen die Blättchen innerhalb einer bestimmten Zeit *t* (4—7 oder 10 Minuten) zurückgingen.

Aus diesen Ausschlägen wurden nach einer empirisch für das Elektroskop vorher aufgestellten Kurve die entsprechenden Spannungen E_0 und E_t in Volt zu Beginn und Ende des Versuchs ermittelt. Je schlechter das Benzin leitete, um so langsamer fielen die Blättchen zusammen.

Würde das System ohne die Flüssigkeit immer ideal isolieren, so würde sich die Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit nach der Formel

$$\frac{2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0}{E_t}}{t}$$

berechnen, welche, mit der besonders bestimmten Widerstandskapazität *c* des Leitfähigkeitsgefäßes multipliziert, die gesuchte spezifische Leit-

fähigkeit der Flüssigkeit ergeben würde. In Wirklichkeit ist der ideale Isolationszustand des Kondensators, Meßgefäßes usw. aber nicht immer vorhanden, so daß dann durch einen Versuch nach dem Schema der Fig. 2, d. h. ohne Flüssigkeitsfüllung der Abfall der Spannung E_0' auf E_t' und aus diesem die Isolationsableitung des Apparates

$$\frac{2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0'}{E_t'}}{t}$$

zu ermitteln ist. Es ergibt sich dann die gesuchte spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit aus der Differenz vorstehender logarithmischer Ausdrücke zu

$$\frac{2,303 \cdot C \cdot \lg \frac{E_0 \cdot E_t'}{E_t E_0'}}{t} \cdot c.$$

Es wurden so die Leitfähigkeiten der geprüften Benzine (Normalbenzin 695/705, gewöhnliches Kahlbaumsches Laboratoriumsbenzin 670/710) und Petroläther, 640/660 gemäß nachfolgender Tabelle, welche die Versuchsdaten enthält, zu 10^{-14} bis 10^{-15} , also ziemlich genau entsprechend den älteren Werten von Koller und E. v. Schweidler gefunden. Koller fand für Hexan $\kappa = 4 \cdot 10^{-16}$, für Benzol je nach der Reinheit 2 bis $3 \cdot 10^{-13}$ bis $6 \cdot 10^{-14}$. Ich fand den Wert $2,5 \cdot 10^{-12}$ für reines Benzol.

G. Jaffé¹⁾ hatte zwar die spezifische Leitfähigkeit von absolut reinem Hexan und Petroläther zu $< 10^{-18}$, von absolut reinem Benzol zu 4 bis $5 \cdot 10^{-17}$, also um den 100.—100000. Teil niedriger gefunden, als die genannten Autoren und ich an nur von fremden Zusätzen freien Handelsproben der erwähnten Stoffe feststellten. Aber die Jafféschen Proben waren, weil es sich bei ihm um theoretische Einblicke in die physikalischen Beziehungen zwischen flüssigen Isolatoren und Gasen handelte, durch vielfache Destillation und längere Potentialanlage, welche eine elektrolytische z. B. konvektive Reinigung der Proben ausübt²⁾, auf einen idealen Reinheitszustand gebracht, welcher nicht dem praktischen, oben erläuterten Zweck der vorliegenden Untersuchung entsprach.

¹⁾ Die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen, W., 4. F., 25, 257 [1908]; die elektr. Leitfähigkeit des Hexans, ebenda, 4. F., 326 [1909]. Über die spez. Geschwindigkeit und Wiedervereinigung der Ionen im Hexan, ebenda, 4. F., 32, 148 [1910].

²⁾ Auf diese Reinigung von Flüssigkeiten hat u. a. schon E. Warburg bei allerdings besser leitenden Stoffen früher hingewiesen. W. 54, 396 [1895].

Nach meinen Feststellungen ist sogar zwecks Vermeidung von fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen flüssiger Isolatoren zu jeder Kontrolle der einzelnen Bestimmung nach der oben beschriebenen Entlademethode eine frische Probe der Flüssigkeit zu benutzen, weil eine dem Potential von 220 Volt bei der vorangehenden Prüfung schon ausgesetzt gewesene Probe eine merklich niedrigere Leitfähigkeit als die ursprüngliche Probe infolge der chemischen oder konvektiven Reinigung durch die verhältnismäßig kurze Einwirkung (5–10 Min.) des Potentials zeigen kann. Dies zeigte sich bei zahlreichen Versuchen mit schon einmal geprüften Proben der Leitfähigkeit 10^{-14} bis 10^{-15} , an dem langsameren Zusammenfallen der Elektroskopblättchen oder an dem geringer werdenden Ausschlag des Spiegelgalvanometers, wenn schon einmal geprüfte Proben von höherer Leitfähigkeit, z. B. 10^{-12} und darüber, unter Stromanlage nach der Spiegelgalvanometermethode (siehe unten) geprüft wurden.

Jede zu den Versuchen benutzte Probe muß übrigens, damit sie nicht im elektrochemischen Sinne durch Umfüllen in Zwischengefäße verunreinigt wird, stets entweder unmittelbar aus dem Vorratsgefäß in das Meßgefäß eingefüllt werden, oder das der Handlichkeit wegen benutzte Zwischengefäß muß ebenso wie das Meßgefäß je nach Bedarf so oft mit der zu prüfenden Flüssigkeit gespült werden, bis die Probe einwandfrei rein erscheint. Den Maßstab hierfür gibt eine konstant bleibende Leitfähigkeit bei wiederholten Versuchen mit frischen Proben.

2. Strömungsversuche.

Um festzustellen, ob Benzine und ähnliche feuergefährliche flüssige Isolatoren die ihnen beim Strömen unter Druck durch enge Metallröhren erteilten hohen Ladungen beim Auffangen in einem geerdeten Gefäß momentan, entsprechend der Annahme von Richter, verloren, entschloß ich mich nach Einvernehmen mit Prof. Dolezalek, die in Fig. 1 skizzierte Versuchsanordnung des letzteren, welche nur die in der Gefäßwand aufgefangenen Ladungen bei isoliertem Auffangegefäß *B* zu messen gestattete, gemäß nachstehender Fig. 3 prinzipiell zu ändern¹⁾. Diese Änderung bestand darin, daß das

¹⁾ Abgesehen von dieser grundsätzlichen, dem Zweck der Versuche angepaßten schematischen Änderung brachte ich ein Flüssigkeits-Standrohr mit Drahtnetz-Sicherung, ein Thermometer (-15° bis $+30^{\circ}$) und einige andre kleine Verbesserungen an dem Apparat an, wodurch dieser handlicher und für größere Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen besser zu verwenden war.

Meß-Elektrometer nicht unmittelbar an die Wand des Gefäßes *B* angeschlossen, sondern daß ein Drahtnetz-Zylinder *C*, der mit dem Elektrometerknopf leitend verbunden war, frei schwebend in dem

Fig. 3. Durchströmungsapparat zur Aufladung von Benzin usw.

Gefäß *B* angebracht wurde. (Wollte ich bei isoliertem Gefäß *B* die Ladung in letzterem messen, so brauchte ich nur *C* an die Wand von *B* heranzurücken.) Das Elektrometer hatte einen Meßbereich bis 1500 Volt, der aber durch Schätzung sich auf etwa 2200 Volt erhöhen ließ. Bei dieser Anordnung mußten, wenn nach dem Ausströmen oder während des letzteren beim Erden des Gefäßes *B* in dem eben ausgeströmten Benzin tatsächlich noch erhebliche elektrische Ladungen vorhanden waren, diese zweifellos an dem Ausschlag des Elektrometers zu erkennen sein, während bei der früheren Anordnung (Fig. 1) das Elektrometer naturgemäß bei Erdung der Gefäßwand von *B* eine Ladung des Benzins nicht anzeigen konnte. Dolezalek hat daher seine Schlußfolgerungen bezüglich des Einflusses der Erdung auf die Ableitung der dem Benzin durch Strömen erteilten Ladungen im wesentlichen nur theoretisch durch die bekannte gute Isolationsfähigkeit des Benzins stützen können.

Tatsächlich zeigte sich bei den Versuchen in der Anordnung der Fig. 3, daß die verschiedenen starken Aufladungen (50—2200 Volt), die beim Strömen mehrerer Benzine (auch Prima Automobilbenzin) und Petroläther von *D* bei isoliertem Gefäß *B* bei einem Druck von 1.7—2 Atm. (komprimierter Stickstoff) angezeigt wurden, momentan verschwanden, wenn die Gefäßwand von *B* mit der Hand oder durch Drahtverbindung mit der Wasserleitung geerdet wurde. Dieses sofortige Verschwinden der Aufladungen bei Erdung des Gefäßes erfolgte in gleicher Weise, sei es, daß der sehr schnell einfließende Strahl unmittelbar den Drahtnetz-Zylinder traf oder diesen nicht berührte, sei es,

daß die Erdung zu einem beliebigen Zeitpunkt während des Strömens oder unmittelbar nach dem Ausströmen oder bei Unterbrechung desselben (durch Schließen des Hahnes) erfolgte¹⁾.

3. Statische Aufladungen.

Da die zu den Versuchen benutzten Benzine und Petroläther sämtlich spez. Leitfähigkeiten 10^{-14} bis 10^{-15} hatten und in dem Meßgefäß bei der Siemens-Methode (Fig. 2) nach der Aufladung der inneren Elektrode des letzteren auf 220 Volt dementsprechend nur ein sehr langsames Abfallen der Spannung zeigten (s. Tab. 1), so mußten sie, entsprechend der Auffassung von Dolezalek und entgegen derjenigen von Richter als gute Isolatoren angesehen werden. Es erschien also zunächst befremdend, daß die z. T. sehr hohen, bei dem Strömungsversuch dem Benzin oder Petroläther erteilten Aufladungen im Gegensatz zu dem Verhalten der Flüssigkeiten in dem geerdeten Meßgefäß .1 (Fig. 2) beim Erden des Auffangegefäßes *B* (Fig. 1 und 3) sofort verschwanden. Daher wurde es für möglich erachtet, daß die Flüssigkeiten bei dem Durchströmen durch die Apparatur doch infolge von Verunreinigungen mit Feuchtigkeit, Luft usw. um so viel leitender im Vergleich zu ihrer anfänglichen niedrigen Leitfähigkeit geworden waren, daß bei Erdung des Auffangegefäßes wie bei Äther sofortige Ableitung der Ladung erfolgen mußte.

Hierüber konnten quantitative und qualitative Messungen der Leitfähigkeit der eben ausgeströmten und hierbei elektrisch erregt gewesenen Flüssigkeiten Aufschluß ergeben. Quantitative Messungen sind in der Tabelle I bei ausgeströmtem gewöhnlichen Benzin (spez. Gew. 670–710) und Petroläther verzeichnet. Bei ersterem war die Leitfähigkeit auf den etwa 30-fachen Betrag gestiegen, bei letzterem war sie nicht merklich verändert ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-15}$).

Hiernach war das zunächst auffällig erscheinende momentane Verschwinden der hohen Potentiale des unter Druck geströmten Petroläthers beim Erden von *B* aus etwa erheblich beim Strömungsversuch erhöhter Leitfähigkeit der Flüssigkeit nicht zu erklären.

Schließlich überzeugte ich mich noch durch folgenden einfachen mehr qualitativen Leitfähigkeitsversuch an den soeben ausgeströmten,

¹⁾ Bei einzelnen Versuchsreihen, bei denen mehrfach durchgeströmte und wohl etwas besser leitende Flüssigkeiten oder auch gleichzeitig sonstige ungünstige Isolationsbedingungen, wie z. B. die verhältnismäßig hohe Temperatur und Feuchtigkeit des mit etwa 120 Zuhörern besetzten Hörsaals am Vortragsabend in der Chem. Gesellschaft obwalteten, konnten auch Aufladungen beim Strömen des Benzins oder Petroläthers durch die 2,5 mm weite und 95 cm lange Kupferröhre überhaupt nicht erzielt werden.

im Gefäß *B* (Fig. 3) befindlichen Flüssigkeiten, daß diese in der weitest größten Zahl der Fälle, wo elektrische Erregungen beim Strömen stattgefunden hatten, auch noch nach dem Ausströmen mehr oder weniger gut isolierende Eigenschaften besaßen: Es wurden unmittelbar nach dem Ausströmen der Flüssigkeiten, nachdem infolge Erdung von *B* das Elektrometer in der Anordnung von Fig. 3 keine Ladung mehr zeigte, dieses am Knopf und damit auch das in die Flüssigkeit eintauchende Drahtnetz *C* gemäß nebenstehendem Schema Fig. 4 durch eine mit Katzenfell geriebene Ebonitstange negativ auf höhere Spannungen, z. B. 700, 1000 oder 1250 Volt, aufgeladen und hierauf das vorher isoliert stehende Gefäß *B* wieder geerdet.

Fig. 4.

Sowohl das ausgeströmte Benzin als auch der ausgeströmte Petroläther erwiesen sich hierbei ebenfalls in den meisten Fällen als mehr oder weniger gute Isolatoren, d. h. die Spannungen gingen bei der Erdung nicht momentan auf 0, sondern nur teilweise zurück, um dann je nach dem Isolationszustand der Flüssigkeit mehr oder weniger langsam weiter abzufallen (Fall a). Z. B. fiel eine auf diese Weise bei einem wiederholt durchgeströmten Petroläther (der schließlich selbst keine Aufladung beim Durchströmen mehr gezeigt, also an Isolationsfähigkeit durch den starken Luftzutritt beim Einstromen in *B* oder minimale sonstige Verunreinigungen schon eingebüßt hatte) dem Elektrometer erteilte Ladung von 1000 Volt beim Erden von *B* auf 550 Volt, dann aber nur ganz allmählich herab. Bei einem 3 Monate später durchgeströmten Petroläther, der gleich zu Beginn des Strömens eine Aufladung von 1800 Volt zeigte, ergab sich bei Aufladung des Elektrometers auf 1000 Volt durch eine geriebene Ebonitstange gemäß Fig. 4 nach Erdung von *B* kein merkliches bzw. äußerst langsames Fallen der Spannung. In einzelnen Fällen zeigte sich freilich, besonders bei Proben, die sich beim Strömungsversuch gar nicht oder nur wenig z. B. auf 400 Volt aufluden, daß bei Aufladung des Drahtnetz-Zylinders vom Elektroskop aus gemäß Fig. 4 bei isoliertem Gefäß nach Erdung des letzteren die Aufladung durch die Leitfähigkeit des ausgeströmten Benzins momentan verschwand. (Dieser Fall, in dem sich Benzin oder Petroläther durch Strömen im engen Rohr zwar noch merklich aufluden, aber schlecht isolierten, mag in der nachfolgenden theoretischen Erörterung als Fall b bezeichnet werden.)

Fall c wäre alsdann derjenige, bei dem die Aufladungsbedingungen infolge erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit des Raumes,

wie z. B. am Abend des Vortrages, so ungünstige sind, daß der unter Druck geströmte Petroläther sich weder hierbei auflädt, noch beim nachträglichen Aufladen des Elektroskops durch die Ebonitstange und Erden des Gefäßes *B* die sofortige Ableitung der Ladung verhindern kann. Die im Fall *a* und *b* von dem Elektroskop während des Strömens bei isoliertem Gefäß und frei schwebendem Drahtnetz-Zylinder *C* angezeigten Potentiale dürften im Wesentlichen Influenzladungen sein, welche durch die in der Wand von *B* angesammelten Ladungen erzeugt wurden. Dafür, daß dies auch dann der Fall ist, wenn der auftretende Strahl zuerst auf das Drahtnetz trifft, spricht die schnelle gänzliche Ableitung der Ladungen beim Erden von *B*. Es ist einleuchtend, daß das ausströmende Benzin nur einen kleinen Teil seiner Ladungen an das Drahtnetz, die Hauptmenge der Ladungen aber an das Gefäß abgibt, von dem aus wieder Influenzwirkungen auf das Drahtnetz ausgehen. Diese Frage soll gelegentlich noch weiter studiert werden.

Theoretische und praktische Schlußfolgerungen zu den Strömungsversuchen und statischen Aufladungen.

Da die dem Benzin durch Strömen im engen Rohr erteilten Ladungen bei Erdung des Auffangegefäßes unabhängig von der Isolationsfähigkeit des Benzins sofort aus dem Auffangegefäß zur Erde abgeleitet wurden und im ausgeströmten Benzin somit bei den gewählten Versuchsanordnungen nicht nachweisbar waren, so ergibt sich, daß der primäre Grund für die schnelle Ableitung der elektrischen Aufladungen des ausgeströmten Benzins im Fall *a*, d. h. bei schlecht leitendem Benzin auf keinen Fall durch die Leitfähigkeit bedingt sein konnte. »Es ist vielmehr anzunehmen, daß die starke mechanische Durchwirbelung, welche das äußerst dünnflüssige Benzin beim Ausströmen unter Druck im Auffangegefäß erleidet, in Verbindung mit den durch die Abkühlung infolge Verdunstung bedingten konvektiven Strömungen alle geladenen Teile des Benzins so schnell an die Gefäßwand bringt, daß die Ladungen an diese äußerst schnell abgegeben werden müssen. Hierbei wirken richtungbestimmend die Kräfte mit, welche sich aus dem Faradayschen Fundamentalversuch mit dem Metallkäfig und dem Coulombschen Gesetz der Abstoßung gleichnamiger Elektrizitäten ergeben.«

Mit der vorstehenden einfachen Erklärung dürfte auch die praktische Frage der Verhütung der Gefahr bei elektrisch erregten, in Tanks usw. eingepumpten, feuergefährlichen Flüssigkeiten zugunsten der bisherigen von Richter empfohlenen Unfallverhütungsvorschriften wenigstens für die Fälle beantwortet sein, bei denen die praktischen

Versuchsbedingungen den von mir im kleinen Maßstab getroffenen entsprechen.

Hierbei ist, insoweit diese Übereinstimmung nicht immer vorhanden sein sollte, u. a. auch zu berücksichtigen, daß die beste Isolationsfähigkeit bei den von mir zu den Strömungsversuchen benutzten Benzinien nur durch die spezifische Leitfähigkeit der Größenordnung 10^{-15} dargestellt wurde. Ausgeschlossen erscheint es nicht, daß gelegentlich auch wesentlich schlechter leitende Benzine, besonders bei den auf die Leitfähigkeit merklich erniedrigend einwirkenden tiefen Wintertemperaturen vorkommen. Hat doch schon Koller (s. oben) bei Hexan, das nicht etwa nach Jaffé durch Potentialanlage auf einen idealen Reinheitszustand gebracht war, sondern nur ein durch vielfache fraktionierte Destillation, also chemisch gereinigtes Benzindestillat darstellte, eine Leitfähigkeit der Größenordnung 10^{-16} bei Zimmerwärme gefunden.

Ob derartige niedrigere Leitfähigkeiten, in Verbindung eventuell mit den ganz abweichenden Massenverhältnissen, welche im großen beim Einströmen des Benzins in Tanks obwalten, und andre Umstände im Sinne der Anschauungen von Dolezalek ein anderweitiges Ergebnis als obige Versuche zeitigen könnten, müßte einem weiteren Studium vorbehalten bleiben.

Übrigens ist es in der Praxis nach meinen, anlässlich dieser Fragen eingezogenen Informationen vielfach üblich, die das Benzin in den Tank seitlich unten einführenden Rohre mit einem ganz nahe gegen die Seitenwand gerichteten Krümmer im Tank münden zu lassen, wenn die Rohre nicht von oben her durch den Tankdeckel gehen und dann nahe dem Boden münden. Beide Anordnungen werden — ihrem Zweck entsprechend — eine gute Durchmischung des Benzins durch das Anprallen des letzteren gegen die Wand bewirken. Damit ist auch zugleich zufällig eine Anforderung erfüllt, welche im Sinne einer schnellen Ableitung gefährlicher, aus dem Rohr mit dem Benzin aus tretender elektrischer Ladungen nach der von mir entwickelten Theorie auch dann wirken würde, wenn noch weniger leitfähige Benzine, als sie zu den beschriebenen Versuchen benutzt wurden, vorliegen¹⁾.

¹⁾ Eine derartige Anordnung der Einführung des Benzins in die Tanks hat mir übrigens Hr. Geh.-Rat Kurlbaum, Charlottenburg, ohne Kenntnis, daß dies vielfach in der Praxis aus andren Gründen bereits geschieht, in Vorschlag gebracht, als ich ihm meine Anschauungen über die oben erörterten Vorgänge entwickelte und auf meine oben angedeuteten Bedenken hinwies, gegenüber denen vielleicht die Erdung der Tanks nicht in allen Fällen genügenden Schutz für die Ableitung der Ladungen darbieten könnte.

Der Verf.

Für 90er Handelsbenzol, das nach meinen Feststellungen die hohe Leitfähigkeit $1,3 \cdot 10^{-10}$ hat und selbst für chemisch reines Benzol, das nach Koller (s. oben) die spezifische Leitfähigkeit $2,3 \cdot 10^{-13}$, nach Dolezalek $5 \cdot 10^{-12}$, nach meinen Feststellungen $\kappa = 2,5 \cdot 10^{-12}$ hat, liegen natürlich die Verhältnisse bezüglich der Vermeidung der Gefahr durch elektrische Erregung beim Einstromen in geerdete Tanks noch günstiger. Ich möchte nach obigen Versuchen mit dem 1000—100000-mal schlechter leitenden Benzin kaum noch eine Gefahr für Stoffe der Leitfähigkeit von Benzol annehmen, und zwar wäre dies nicht nur nach der Durchwirbelungstheorie, sondern ohne weiteres schon nach der bloßen Wirkung so hoher Leitfähigkeiten, wie sie Handelsbenzol hat, zu schließen.

»Eine hohe Leitfähigkeit schließt also, wie auch das Beispiel des Äthers klar zeigt, die elektrische hohe Aufladung einer Flüssigkeit durch Reibung im Rohr keineswegs aus. Aber diese Aufladungen werden ohne weiteres im geerdeten Auffangegefäß infolge der hohen Leitfähigkeit dieser Stoffe abgeleitet und dadurch unschädlich werden.« (Fall b.)

Beeinflussung der Leitfähigkeit von Benzin und Benzol durch fremde Zusätze (Alkohol und Essigsäure).

Als ich noch vor Ausführung der beschriebenen Versuche wie Dolezalek wegen der bekannten guten Isolationseigenschaften des Benzins annahm, daß diese Eigenschaft einer schnellen Ableitung der elektrischen Ladungen der erregten, eben in den Tank geströmten Flüssigkeiten nach der Erde entgegenstehen müsse, erwog ich, wie man letzterer Gefahr in einfachster Weise durch geeignete, die Leitfähigkeit des Benzins erhöhende Zusätze begegnen könne. Zusätze von kleinen Mengen von Magnesiaseife, wie sie Richter für Wäschereibenzin anwendet, mußte ich aus meinen Betrachtungen ausschließen, weil sie z. B. für das zur Verbrennung im Motor bestimmte, heutzutage wohl im größten Maßstabe verwendete Benzin aus naheliegenden Gründen kaum geeignet erschienen.

Es mußten also nur rein organische, sonstige ernsthafte Schädigungen beim Verbrennen im Motor nicht mit sich führende Zusätze in Betracht gezogen werden.

Die von Just¹⁾ früher zur Erhöhung der Leitfähigkeit von Benzin herangezogenen Zusätze (Ölsäure, Fette usw.) erwiesen sich, den Erfahrungen des letztgenannten Autors entsprechend, wegen ihrer verhältnismäßig geringen Wirkung und in Anbetracht der anzuwendenden nicht unbeträchtlichen Mengen dieser Zusätze als ungeeignet.

¹⁾ a. a. O.

Ernsthaftere Beachtung schien dagegen die Übertragung von Versuchen, welche G. Jaffé mit Mischungen von ideal reinem Hexan und absolutem Alkohol angestellt hatte¹⁾, auf das von mir ins Auge gefaßte, mehr praktische Gebiet zu verdienen. Jaffé war es gelungen, die $< 10^{-18}$ betragende spezifische Leitfähigkeit des absolut

reinen Hexans durch Zusätze von 4% Alkohol auf $3,8 \cdot 10^{-13}$, also schon etwas über den Bereich der Leitfähigkeit des gewöhnlichen zusatzfreien Benzins hinaus zu bringen.

Aus Tabelle 2 und Fig. 7 und 8, in denen meine Versuche dargestellt sind, ergibt sich nun, daß man durch Zusatz von 4 Vol.-Proz. 96.5 vol.-proz. Alkohol oder von nur 0.1 Vol.-Proz. Essigsäure zum Normalbenzin dessen spez. Leitfähigkeit ($\kappa = 10^{-15}$) auf die Größenordnung 10^{-11} ,

Fig. 7.
Leitfähigkeit von Mischungen von Benzin und Alkohol.

Fig. 8.
Leitfähigkeit von Mischungen von Benzin und Essigsäure.

¹⁾ Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom, W. 4 F., 36, 25.

durch Zusatz von 14 Vol.-Proz. Alkohol auf den Wert 10^{-8} , von 1 Vol.-Proz. Essigsäure auf $1,3 \cdot 10^{-10}$ bringen kann. Natürlich würden Zusätze bzw. Mengen der ersteren Art für den gedachten Zweck völlig ausreichen, zumal auch Zusätze von 1 % Essigsäure aus andren Gründen nicht in Frage kämen. Bei Benzol wirkte Alkoholzusatz ähnlich wie bei Benzin.

Tabelle 2. Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Zusätze.
Temperatur beim 1. Versuch 19°, sonst etwa 20°.

Material	Spiegelgalvanometer-ausschlag mm	spez. Leitvermögen $\kappa =$	
		Berechnungsansatz Gleichung c	Endwert
90er Handelsbenzol mit Wasser gesättigt	13,5	$13,5 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$
reines Benzol für Molekulargewichtsbestimmungen	0,3	$0,3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
desgl. mit 6 Vol.-Proz. abs. Alkohol .	0,3	$0,3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
desgl. mit 4 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	256	$256 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
desgl. mit 6 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	563	$563 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
desgl. mit 8 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	> 800	$> 800 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$> 6,6 \cdot 10^{-9}$
Normalbenzin mit 4 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	3	$3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
desgl. mit 8 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	37,2	$37,2 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
desgl. mit 12 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	400	$400 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
desgl. mit 14 Vol.-Proz. 96,5 vol.-proz. Alkohol	0,3 ¹⁾	$0,3 \cdot 0,52 \cdot 10^{-7} \cdot 2)$	$1,56 \cdot 10^{-8}$
desgl. mit 0,1 Vol.-Proz. Essigsäure .	3	$3 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
desgl. mit 0,38 Vol.-Proz. Essigsäure .	5,7	$5,7 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
desgl. mit 0,19 Vol.-Proz. Essigsäure .	[9,1]	$[9,1 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}]$	$[7,6 \cdot 10^{-11}]^3)$
desgl. mit 0,67 Vol.-Proz. Essigsäure .	9	$9 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$
desgl. mit 1,1 Vol.-Proz. Essigsäure .	17,7	$17,7 \cdot 8,3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$

Freie Essigsäure wird bekanntlich im Motor auch bei Verwendung von Spiritus erzeugt, so daß ein Zusatz von 0,1 % Essigsäure nicht besonders bedenklich erscheint.

An Stelle der genannten Zusätze bieten sich natürlich in der organischen Chemie noch zahlreiche andre Stoffe dar, welche, wie z. B.

¹⁾ Teilstriche, Methode 2, s. unten.

²⁾ Berechnungsansatz Gleichung d.

³⁾ fällt aus der Kurve heraus.

Aceton, die Leitfähigkeit der flüssigen Isolatoren mehr oder weniger stark erhöhen.

Der Vollständigkeit wegen hielt ich es für erwünscht, diese bisher meines Wissens noch nicht näher systematisch am Benzin verfolgten Beobachtungen bekannt zu geben, wenn sie vielleicht auch praktisch aus den oben erörterten Gründen keine nachhaltige Bedeutung mehr besitzen.

1. Bestimmung des Leitvermögens $\kappa = 10^{-9}$ bis 10^{-12} mit dem Spiegel-Galvanometer.

Zur Bestimmung des Leitvermögens von Benzolen und der eben erwähnten Mischungen von Benzin und Alkohol usw., welche nach der Kondensatormethode in der oben beschriebenen Anordnung nicht mehr genügend meßbare Zeiten des Spannungsabfalls ergaben, wurde die Spiegelgalvanometer-Methode in folgender Anordnung benutzt:

Ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefülltes Kohlrauschsches gläsernes Meßgefäß *A* wurde gleichzeitig mit dem Spiegelgalvanometer *B* in den Stromkreis einer 220 Voltleitung eingeschaltet (Fig. 5).

Nach dem Ohmschen Gesetz

$$J = \frac{E}{w} \text{ war also dann bei } E = 220$$

Volt und *J* (aus dem Ausschlag des Galvanometers zu berechnen) der Widerstand *w* und aus diesem unter Berücksichtigung der besonders festgestellten Widerstandskapazität *c* des Gefäßes *A* das spezifische Leitvermögen nach

$$\kappa = \frac{1}{w} \cdot c$$

zu ermitteln.

Die Stromstärke *i*, welcher 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers entsprach, war durch Messung des Ausschlages ermittelt worden, den das Galvanometer gab, wenn bei gleicher Schaltung wie in Fig. 5 statt des Meßgefäßes ein bekannter Widerstand von 220 000 Ω und als Stromquelle ein Weston-Element ($E = 1.0187$ Volt, Widerstand 81 Ω) eingeschaltet wurde.

Hierbei ergab sich der Ausschlag 534.5 mm, mithin ist nach

$$J = \frac{E}{w} = \frac{1.0187}{220\,081}$$

für 1 mm Ausschlag

$$\text{Gleichung a) } i = \frac{1.0187}{220\,081 \cdot 534.5} = 0.871 \cdot 10^{-8}.$$

Die Widerstandskapazität $c = 0.211$ des Meßgefäßes war durch Eichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Leitvermögen (κ_{1000}

Fig. 5.

wäßriger KCl-Lösung $\kappa = 127,3 \cdot 10^{-6}$ in diesem Gefäß nach der Methode von Kohlrausch ermittelt worden.

Die Berechnung der spezifischen Leitvermögen der zu untersuchenden Flüssigkeiten ergab sich nunmehr wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Nach} \quad J &= \frac{E}{w} \\ \text{und} \quad w &= \frac{c}{\kappa} \\ \text{ist} \quad J &= \frac{E \cdot \kappa}{c} \\ \text{Gleichung b):} \quad \kappa &= \frac{J \cdot c}{E} \end{aligned}$$

für 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers ist mithin nach a)

$$\text{Gleichung c): } \kappa = \frac{0,871 \cdot 10^{-8} \cdot 0,21}{220} = 8,3 \cdot 10^{-12}.$$

2. Gewöhnliche Galvanometer-Methode für spez. Leitfähigkeiten der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-8} .

Für Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit auch auf dem Spiegelgalvanometer in obiger Anordnung nicht mehr zu ermitteln war, weil wegen des zu großen Leitvermögens ($\kappa > 10^{-8}$) für die Ausschläge bei 220 Volt Spannung die Skala des Galvanometers nicht mehr reichte, wurde die in Fig. 6 skizzierte Methode benutzt:

Fig. 6.

In einen 220 Volt-Stromkreis wurde die zu prüfende Flüssigkeit in dem oben erwähnten gläsernen Kohlrausch'schen Meßgefäß (B) und ein Voltmeter (A) eingeschaltet, das einen Widerstand von $18\,539 \, \Omega$ und einen Skalenbereich von 150 Volt besaß.

$$\begin{aligned} \text{Nach } J &= \frac{E}{w} \text{ berechnete sich für 1 Teil-} \\ \text{strich } i &= \frac{1 \text{ (Volt)}}{18\,539 \text{ (}\Omega\text{)}} \end{aligned}$$

Ist der gesuchte Widerstand der Flüssigkeit w_x , so ist nach $i = \frac{E}{w_x}$

$$\text{für 1 Teilstrich-Ausschlag } \frac{1}{18\,539} = \frac{220}{w_x + 18\,539}$$

$$\text{oder } w_x = 18\,539 (220 - 1) = 4,06 \cdot 10^6.$$

$$\text{Gleichung d): } \kappa \text{ spez.} = \frac{0,21 \cdot 1}{4,06 \cdot 10^6} = 0,52 \cdot 10^{-7}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die spez. Leitfähigkeit verschiedener Laboratoriumsbenzine und Petroläther wurde zu 10^{-14} bis 10^{-15} gefunden.

2. Die Stärke der durch Strömen unter Druck in engen Röhren hervorgerufenen elektrischen Erregung einer wenig leitfähigen Flüssigkeit hängt — *ceteris paribus* — von der Höhe der Leitfähigkeit ab, welche ihrerseits durch Temperatur, Feuchtigkeit und minimale andere Verunreinigungen beeinflusst wird.

3. Die einem flüssigen Isolator (Benzin oder Petroläther) beim Strömen in engen Röhren erteilten elektrischen Ladungen werden bei Leitfähigkeiten bis herab zu 10^{-15} unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei geerdetem Auffangegefäß aus diesem momentan abgeleitet. Die Gründe für diese Erscheinungen wurden festgestellt.

4. Nicht nur Zusätze von Seife, sondern auch solche von Alkohol, Essigsäure usw. erhöhen die Leitfähigkeit und vermindern demnach die elektrische Erregbarkeit der flüssigen Isolatoren.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Charlottenburg ausgeführt.

456. Gerhard Grüttner: Metallverbindungen des Cyclohexans.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. November 1914.)

Das in mancher Hinsicht abweichende Verhalten der Cyclohexyl-quecksilber-Verbindungen¹⁾ gegenüber den entsprechenden Phenyl-Verbindungen veranlaßte uns, die hydroaromatischen Verbindungen einiger anderer Metalle zu untersuchen, zumal hierüber noch keinerlei Beobachtungen vorlagen. Wir haben bisher die Cyclohexan-Derivate von Blei, Zinn und Wismut dargestellt. Da die Einberufung zum Heeresdienst den einen Mitarbeiter zur vorläufigen Einstellung der Untersuchungen zwingt, veröffentlichen wir unsere Beobachtungen schon jetzt.

Zur Darstellung verwandten wir durchweg die Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumbromid auf die Metallhalogenide²⁾. So konnten in glatter Reaktion und befriedigender Ausbeute die ha-

¹⁾ B. 47, 1651 [1914].

²⁾ Ein Versuch zur Darstellung von Tetracyclohexyl-silicium aus Silicium-tetrachlorid, Cyclohexyl-chlorid und Natrium führte zu keinem positiven Ergebnis.