

Zeitschrift: Bulletin de l'Association suisse des électriciens
Herausgeber: Association suisse des électriciens
Band: 41 (1950)
Heft: 13

Artikel: Peroxydbestimmungen während der künstlichen Alterung von Isolierölen mit Kupferkatalyt
Autor: Zürcher, M. / Lüder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1058918>

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 05.02.2025

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

La disposition des câbles de la ligne à 150 kV Innertkirchen-Mühleberg, indiquée aux figures 28 et 29, a donné pleine satisfaction jusqu'à maintenant. Nous savons, toutefois, qu'en présence de conditions défavorables extraordinaires, des dérangements pourraient aussi s'y produire. A notre

frais nécessaires pour une augmentation de la sécurité de l'exploitation.

Le but principal de cet article a été de présenter les résultats les plus importants des essais exécutés sur les oscillations des câbles de la ligne à 150 kV Innertkirchen-Bickigen; dans les limites fixées, on

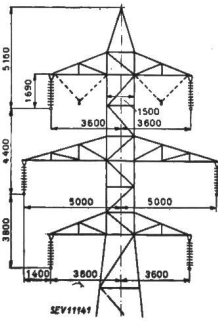


Fig. 27

Ligne à 150 kV
Innertkirchen-Bickigen
exécutée en 1927/28
Lignes à tirets suspension à
triangle, adoptée plus tard
pour les grandes portées

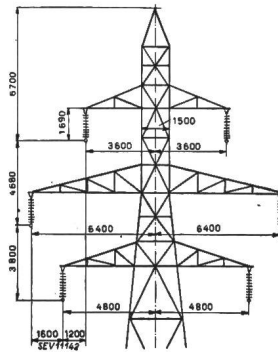


Fig. 28

Ligne à 150 kV
Innertkirchen-Mühleberg
exécutée en 1942
Pylône porteur pour portées
jusqu'à 300 m environ

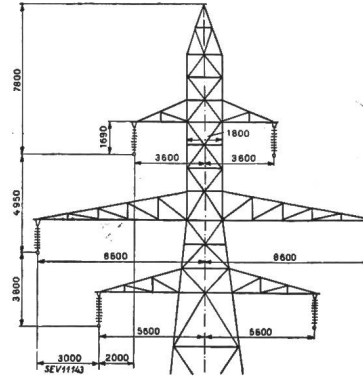


Fig. 29

Ligne à 150 kV
Innertkirchen-Mühleberg
Pylône porteur pour portées
plus grandes

Fig. 27, 28 et 29

Dispositions des câbles conducteurs

avis, il n'est pas possible de construire économiquement une ligne, de façon telle que son exploitation soit encore entièrement sûre dans les conditions les plus défavorables que l'on puisse imaginer. En pratique, on doit considérer les possibilités et la probabilité de dérangements et les

considéra les résultats des essais seulement dans la mesure où ils pouvaient présenter un intérêt pour les constructeurs et les propriétaires de lignes électriques à haute tension.

Adresse de l'auteur:

H. Oertli, Dr ès sc. techn., Ingénieur aux Forces Motrices Bernoises S. A., Berne.

Peroxybestimmungen während der künstlichen Alterung von Isolierölen mit Kupferkatalyt

Von M. Zürcher und J. Lüder, Zürich

621.315.615.2.0014

Es wird eine Methode beschrieben, welche eine quantitative Bestimmung der Peroxyde gestattet, die bei der katalytischen Alterung von Mineralölen in Gegenwart von Kupfer entstehen. Die laufende Bestimmung der Peroxydzahlen gestattet die gleichen Rückschlüsse auf die Qualität des Öles, die aus den Beobachtungen über die Reissfestigkeit des Baumwollfadens gefolgert werden, sind jedoch zuverlässiger als diese. Es wird ferner gezeigt, dass durch die Verwendung von Kupfernaphthenat Alterungsreaktionen der gleichen Art wie mit metallischem Kupfer hervorgerufen werden.

Les auteurs décrivent une méthode permettant de déterminer quantitativement les peroxydes qui se forment lors du vieillissement catalytique des huiles minérales en présence de cuivre. Pour se rendre compte de la qualité d'une huile, la détermination continue des indices de peroxyde donne des résultats plus sûrs que l'observation de la résistance à la rupture du fil de coton. D'autre part, les auteurs signalent que l'emploi de naphthénate de cuivre conduit à des réactions de vieillissement analogues à celles du cuivre métallique.

Einleitung

Die Alterungserscheinungen an Transformatorenölen, die sich im wesentlichen in der Bildung von Schlamm und in einer Erhöhung der Säurezahl äussern, sind zur Hauptsache die Folge von langsamen Oxydationen, von chemischen Reaktionen, die unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs, allenfalls unter Mitwirkung von Katalysatoren verlaufen. Solchen Vorgängen liegt, besonders wenn sie katalytisch beschleunigt werden, ein sehr komplizierter Reaktionsmechanismus zugrunde. Neben dem Auftreten von vielgestaltigen Kondensations-

und Polymerisationsreaktionen wird die Übersicht dadurch erschwert, dass die Bindung des Sauerstoffs aus der Luft sehr oft stufenweise verläuft, unter Bildung von unbeständigen Zwischenprodukten, in denen der Sauerstoff intermediär in superoxydartiger Bindung vorliegt. Berücksichtigt man ferner, dass Mineralöle keine einheitlichen Verbindungen sind, sondern aus Mischungen verschiedener Komponenten in variablen Verhältnissen bestehen, so ist es verständlich, dass eine Voraussage über das Verhalten von Ölen während einer betriebsmässigen, langfristigen Alterung nur unter

bestimmten Voraussetzungen gemacht werden kann. Diese Voraussetzungen bestehen darin, dass eine beschleunigte Alterung ausgeführt werden muss, welche in einem kurzzeitigen Versuch in Form einer Modellalterung die Verhältnisse, die bei der betriebsmässigen Alterung vorliegen, möglichst genau nachahmen soll. Dieses Ziel wird in verschiedenen Methoden und Ausführungen angestrebt, die in den konventionellen Alterungsmethoden festgelegt sind, welche die Grundlage für die Lieferbedingungen für Transformatorenöle in den verschiedenen Ländern bilden. In der Schweiz werden die Öle nach der Alterungsmethode des SEV, Publ. Nr. 124, geprüft, deren Grundprinzipien folgende sind.

Die für die natürliche Alterung im Transformator massgebenden Faktoren, erhöhte Temperatur, Anwesenheit von metallischem Kupfer als Katalyt und Zutritt von Luftsauerstoff, lässt man in einer empirisch festgelegten modellmässigen Anordnung auf das Öl einwirken. Dies erfolgt in einem zylindrischen Becher aus blankem Elektrolytkupfer von 10 cm Durchmesser und 20 cm Höhe, in welchem ein Liter Öl während 7 Tagen auf 110 °C gehalten wird, wobei Verdampfung und Luftzutritt durch 6 im Deckel vorhandene Öffnungen durch natürliche Zirkulation geregelt werden. Die Alterungserscheinungen, Schlamm, Säurebildung und Angriff des Öls auf Baumwollfaden werden nach 3 und 7 Tagen messend verfolgt.

Schlamm- und Säurebildung: Die Schlamm- und Säurebildung beruht auf einem oxydativen Abbau des Öls, der von mannigfaltigen Kondensations- und Polymerisationsreaktionen begleitet ist, die im einzelnen nicht verfolgt werden können, da ihnen ein zu komplizierter Mechanismus zugrunde liegt. Die Bestimmung der im Öl schwer- bis nichtlöslichen Reaktionsprodukte erfolgt durch Ausfällen mit *n*-Pentan (20 g Öl + 100 cm³ *n*-Pentan).

Säurebildung: Die während der Alterung entstehenden schwachen organischen Säuren werden durch Titration mit Lauge und Alkaliblauf als Indikator titriert.

Peroxydbestimmung: Gewisse Öle, besonders hoch raffinierte, wirken während der Alterung schädigend auf Baumwollfasern ein. Die schweizerischen Vorschriften sind die einzigen, welche diese Erscheinung berücksichtigen, indem während der Alterung ein Baumwollfaden in das Öl gebracht, dessen Reissfestigkeit am 3. und 7. Tag gemessen wird. Obwohl Säurebildung und Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens sehr oft parallel verlaufen, kann der Angriff auf die Baumwolle nicht durch die Wirkung der Säure allein erklärt werden, da die entstehenden Säuren schwache organische Säuren sind, die selbst bei starker Säurebildung in einer Konzentration der Grössenordnung 0,01 *n* und darunter vorliegen. Der Angriff auf den Baumwollfaden ist vielmehr durch einen oxydativen Abbau der Zellulose bedingt, der verursacht wird durch Peroxyde, welche als unbeständige Zwischenprodukte bei der Oxydation des Öls durch Luftsauerstoff unter Mitwirkung von Kupfer als Katalyt entstehen¹⁾. Da

solche Peroxyde auch bei der natürlichen Alterung vorkommen und schädigend auf Baumwollisolationen einwirken können, erscheint es gerechtfertigt, dem Peroxyd-gehalt während der Alterung die nötige Aufmerksamkeit zu schenken. Nach den «Regeln für Isolieröle» des SEV werden die Peroxyde indirekt durch ihre Wirkung auf den Baumwollfaden erfasst. Dieses Vorgehen, welches sich seit Jahren bewährt hat, genügt vollkommen für technische Zwecke. Sehr oft besteht jedoch das Bedürfnis, die Peroxyde direkt zu bestimmen und ihre Menge im Verlaufe der Alterung zu verfolgen.

1. Prinzip der Peroxydbestimmung

Ferro-ion wird durch Peroxyde zu Ferri-ion oxydiert, welches kolorimetrisch mit Rhodan-ion bestimmt wird.

2. Ausführung der Peroxydbestimmung

Ferrosulfatlösung: 0,5 g FeSO₄ · 7 H₂O werden in 10 cm³ 2 *n* H₂SO₄ gelöst und mit 200 cm³ Wasser verdünnt. 25 cm³ dieser Ferrosulfatlösung werden mit 5 cm³ 50%iger KCNS-Lösung gemischt und mit 35 cm³ Wasser und 45 cm³ Aceton versetzt. Durch den immer im Ferrosulfat vorhandenen Gehalt an Spuren von Ferri-ion ist diese Lösung meist blassrosa gefärbt. Die Lösungen sind unmittelbar vor dem Gebrauch frisch anzusetzen. Das Aceton muss über FeSO₄ · 7 H₂O destilliert und im Dunkeln aufbewahrt werden. Für die Ausführung der Bestimmung eignen sich Reagensgläser von etwa 12 mm Innendurchmesser mit eingeschlifftem Stopfen, welche bei vollständiger Füllung rund 18...19 cm³ fassen. Mit einer engen Stabpipette wird genau 1 cm³ Öl in ein solches Reagensglas gebracht, welches hierauf mit der obigen Ferro-Rhodanid-Aceton-Wasserlösung so weit aufgefüllt wird, dass noch eine Luftblase von etwa 0,5 cm³ bleibt. Das Reagensglas, dessen Stopfen gegen Herausfallen gesichert ist, wird nun auf einer rotierenden Achse so angebracht, dass es bei einer Drehzahl von etwa einer Umdrehung pro Sekunde bei jeder Drehung zweimal überschlagen wird, und zwar derart, dass die Luftblase bei jeder halben Drehung durch das ganze Reagensglas aufsteigen muss und dabei die Öl- und die Wasserphase gründlich durchmischt. Versuche haben ergeben, dass nach einstündiger Drehung in der beschriebenen Weise die Reaktionen zwischen Peroxyd in der Öl- und Ferro-ion in der Wasserphase praktisch beendet sind, und dass die Oxydation des Ferro-eisens, welche auf die Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen ist, praktisch vernachlässigt werden kann. Die Lösungen sind vor intensiver Belichtung zu schützen. Die Bestimmung des aus den Peroxyden entstandenen Ferri-rhodanids wird ausgeführt, indem eine Probe der gleichen Ferro-Rhodanid-Aceton-Lösung, welche sich in einem gleichen Reagensglas befindet, aus einer Mikrobürette so lange mit FeCl₃-Lösung (0,1 mg Ferri-ion pro Liter) versetzt wird, bis sie die gleiche Farbe aufweist wie die mit Öl gemischte Probe. Bei Ausführung mehrerer Proben nebeneinander wird die Testlösung zuerst auf den

¹⁾ s. H. Stäger: Helv. Chim. Acta Bd. 11(1928), S. 377.

Farbton der peroxydärmsten Lösung gebracht und nachher stufenweise auf Farbgleichheit mit den stärkeren Lösungen titriert. Die Angabe des Peroxydgehaltes erfolgt in mg Ferro-ion, welches zu Ferri-ion oxydiert wird, bezogen auf 1 cm³ Öl: mg Fe²⁺ → Fe³⁺/cm³ Öl.

Um die Brauchbarkeit dieser Peroxydbestimmung zu studieren, wurden an verschiedenen Ölen während der normalen Alterung nach Publ. Nr. 124 des SEV laufend Peroxydbestimmungen durchgeführt. Im folgenden sind die an 2 typischen Ölmustern erzielten Resultate wiedergegeben.

3. Peroxydzahlen bei der Alterung mit metallischem Kupfer als Katalyt im Kupferbecher nach Publ. Nr. 124 des SEV

Öl A:

Spez. Gewicht	0,869 g/cm ³
Flammpunkt	164 °C
Stockpunkt	unter -45 °C
Viscosität bei 20 °C	33,1 cst
Viscosität bei 50 °C	9,71 cst
Säurezahl	0,03 mg KOH/g Öl

Alterung

Schlamm nach 3 Tagen	0,02 %
Schlamm nach 7 Tagen	0,07 %
Säurezahl nach 3 Tagen	0,11 mg KOH
Säurezahl nach 7 Tagen	0,25 mg KOH
Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens nach 3 Tagen	0
nach 7 Tagen	15 %

Kurve A in Fig. 1 zeigt den Verlauf der Peroxydzahlen während der Alterung. Der Peroxydgehalt ist während der ganzen Alterung sehr gering; im Verlauf der ersten 3 Tage, der sog. Induktionsperiode, tritt ein deutliches Maximum auf. Es han-

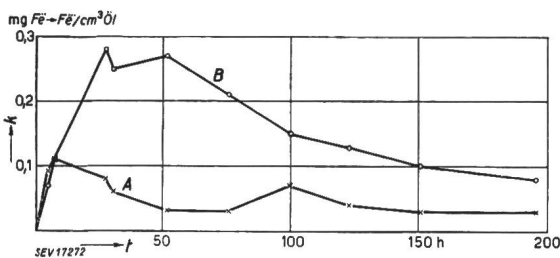


Fig. 1

Peroxydgehalt während der Alterung im Kupferbecher nach SEV-Vorschrift (Publ. Nr. 124)
 A Öl ohne Peroxydbildung
 B Öl mit Peroxydbildung

delt sich um ein Öl, welches den «Regeln für Isolieröle» entspricht und wenig Peroxydbildung aufweist, wie aus der geringen Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens sowie aus den kleinen Peroxydzahlen hervorgeht.

Öl B:

Spez. Gewicht	0,870 g/cm ³
Flammpunkt	165 °C
Stockpunkt	unter -45 °C
Viscosität bei 20 °C	29,5 cst
Viscosität bei 50 °C	10,0 cst
Säurezahl	0,03 mg KOH/g Öl

Alterung	
Schlamm nach 3 Tagen	0,03 %
Schlamm nach 7 Tagen	0,09 %
Säurezahl nach 3 Tagen	0,48 mg KOH
Säurezahl nach 7 Tagen	0,70 mg KOH
Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens nach 3 Tagen	40 %
nach 7 Tagen	50 %

Kurve B in Fig. 1 zeigt den Verlauf der Peroxydzahlen. Diese sind während der Induktionsperiode sehr hoch und weisen am dritten bis vierten Tag ein ausgesprochenes Maximum auf, sie stehen im Einklang mit der starken Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens, ebenso mit der Tatsache, dass ein am vierten oder fünften Tage in das Öl gebrachter Faden nur noch eine Reissfestigkeitsabnahme von wenigen Prozenten aufweist. Sowohl aus dem Verhalten des Fadens als auch aus dem Verlauf der Peroxydzahlen geht eindeutig hervor, dass die am Anfang während der Induktionsperiode sich bildenden Peroxyde sehr rasch wieder autokatalytisch zerfallen. Es handelt sich um ein Öl, welches vermutlich überraffiniert wurde und den schweizerischen Vorschriften nicht entspricht.

Die Alterungen mit den Ölen A und B wurden verschiedentlich wiederholt und ergaben praktisch immer dieselben Kurven.

In Tabelle I sind die Peroxydzahlen und Reissfestigkeiten zusammengestellt, die an einer Reihe von Ölen gemessen wurden, welche der normalen Alterung nach Publ. Nr. 124 unterworfen wurden.

Peroxydzahlen und Angriff auf Baumwollfaden

Tabelle I

Bezeichnung	Peroxydzahl mg Fe ²⁺ → Fe ³⁺ /cm ³ Öl							Abnahme der Reissfestigkeit %	
	1	2	3	Tag			3	7	
				4	5	6			7
A	0,08	0,03	0,03	0,07	0,04	0,03	0,03	0	15
B	0,28	0,27	0,21	0,15	0,13	0,10	0,09	40	50
977			0,16		0,09	0,025		10	35
969			0,10		0,08	0,03		15	25
989			0,01		0,01		0,07	0	15
994			0,01		0,01		0,07	0	15
991			0,02		0,04		0,04	0	5
996			0,02		0,03		0,09	0	15
995			0,07		0,05		0,07	5	30
991 a			0,02		0,01		0,04	0	15
991 b			0,02		0,03		0,03	0	15
1018	0,03	0,02		0,04		0,07	0,02	0	5
1031	0,05	0,04		0,05		0,02	0,02	0	20
392 P		0,05	0,03	0,10	0,07		0,05	0	0
392 Cu		0,06	0,06	0,11	0,09		0,10	14	30
1057	0,13	0,13	0,14	0,10	0,09	0,07	0,07	10	35
1057 f	0,13	0,13	0,14	0,10	0,09	0,07	0,07	12	35
1057 i	0,02	0,01	0,02	0,01	0,20	0,16	0,11	0	10
1057 fi	0,02	0,01	0,02	0,01	0,20	0,16	0,11	0	10
1056		0,07		0,06			0,08	0	10
899	0,78	0,70	0,51	0,36	0,32			38	55
876			0,71			0,57	0,46	40	55

Es geht daraus hervor, dass die laufende Messung der Peroxydzahl dieselben Schlüsse zulässt wie die Beobachtungen am Baumwollfaden, wobei aber die Peroxydzahl mehr und genauere Werte liefert, da durch ihre Bestimmung die Peroxyde direkt erfasst werden, während sie bei der Fadenprobe erst indirekt durch ihre Wirkung auf Baumwolle zur Messung gelangen.

4. Peroxydzahlen während der Alterung im Kupferbecher bei inhibierten Ölen

In Fig. 2 ist in Kurve C der Verlauf der Peroxydzahl bei Alterung eines Öles mit deutlicher Peroxydbildung dargestellt; Kurve D zeigt dasselbe Öl

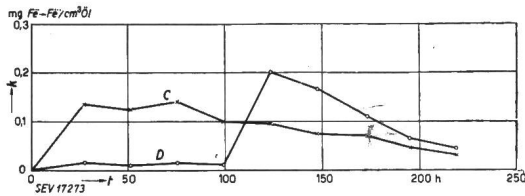


Fig. 2
Peroxydgehalt während der Alterung im Kupferbecher
C nicht inhibiertes Öl
D inhibiertes Öl

nach Inhibierung. Wie zu erwarten war, wird die Induktionsperiode zeitlich um einige Tage verschoben.

5. Alterungen mit löslichen Kupferverbindungen als Katalyt

An Stelle von metallischem Kupfer als Katalyt wird neuerdings die Verwendung von öllöslichen organischen Kupfersalzen vorgeschlagen²⁾. Unter der Voraussetzung, dass diese mit konstanter Zusammensetzung und gleichbleibender Wirksamkeit hergestellt werden können, würden sie den Vorteil einer zuverlässigen Dosierung bieten. Das «Comité d'Etudes n° 10 de la CEI, Huiles isolantes» ist zur Zeit damit beschäftigt, im Hinblick auf die Schaffung einer internationalen Alterungsprobe die Verwendung von organischen Kupfersalzen als Katalyt zu studieren. Als Kupfersalz wird unter anderem Kupfernaphthenat vorgeschlagen, welches für diese Versuche vom «Shell Research Centre» in Thornton hergestellt wurde und einen Metallgehalt von 6,8% Kupfer aufweist.

Um den Zusammenhang mit den bisherigen Alterungsmethoden, welche mit metallischem Kupfer arbeiten, zu wahren, ist es unerlässlich festzustellen, ob der Reaktionsmechanismus der Alterung mit löslichen Kupfersalzen prinzipiell der gleiche ist wie derjenige bei Verwendung des bisher üblichen metallischen Kupfers. Besonders mit Rücksicht auf die schweizerische Methode ist es wichtig, festzustellen, ob die durch die schweizerische Methode erfasste Peroxydbildung bei überaffinierten Ölen auch bei Verwendung von löslichen Kupfersalzen möglich ist. Um diese Frage zu klären, wurden mit dem Öl B gleichzeitig neben der normalen Alterung Alterungsversuche unter Verwendung von Kupfernaphthenat durchgeführt. Die Alterungen erfolgten nach den Vorschriften der Publ. Nr. 124, wobei an Stelle der Kupferbecher mit Kupferdeckeln und Kupferdornen gleich dimensionierte Porzellanbecher mit entsprechenden Glasdeckeln und Glasdornen verwendet wurden. Das Kupfernaphthenat wurde in Konzentrationen angewandt, welche 0,1 g Cu auf 1000 g Öl bzw. 0,01 g Cu auf 1000 g Öl entsprachen.

²⁾ siehe z. B. H. Liander, ASEA Journal Bd. 22 (1949), 31. Januar.

Resultate der Alterungen mit metallischem Kupfer und mit Kupfernaphthenat

Tabelle II

Erscheinungen		0,1 g Kupfernaphthenat pro 1000 g Öl	0,01 g Kupfernaphthenat pro 1000 g Öl	Kupferbecher nach SEV-Vorschrift
Schlamm nach 3 Tagen	%	0,025	0,030	0,01
Schlamm nach 7 Tagen	%	0,168	0,136	0,103
Säurezahl nach 3 Tagen	mg KOH/g Öl	0,53	0,67	0,39
Säurezahl nach 7 Tagen	mg KOH/g Öl	1,48	0,76	0,70
Abnahme der Reissfestigkeit des Baumwollfadens				
nach 3 Tagen	%	0	23	30
nach 7 Tagen	%	5	40	45
Peroxydzahl	mg Fe ^{••} → Fe ^{•••} /cm ³ Öl			
nach 1 Tag		0,08	0,47	0,26
» 2 Tagen		0,09	0,24	0,29
» 3 »		0,09	0,16	0,22
» 4 »		0,08	0,10	0,14
» 5 »		0,09	0,08	0,10
» 6 »		0,13	0,09	0,11
» 7 »		0,14	0,09	0,09
» 8 »		0,19	0,09	0,09
» 9 »		0,11	0,06	0,06
» 10 »		0,12	0,07	0,07
» 11 »		0,08	0,04	0,04
» 12 »		0,08	0,04	0,04
» 13 »		0,09	0,04	0,04
» 14 »		0,10	0,05	0,05

Durch Blindversuche wurde vorerst festgestellt, dass das im Öl gelöste Kupfernaphthenat die Peroxydbestimmung nicht stört. Die Resultate der Alterung sowie die Peroxydzahlen sind in Tabelle II zusammengestellt und in den Kurven der Fig. 3 aufgetragen. Es geht daraus folgendes hervor:

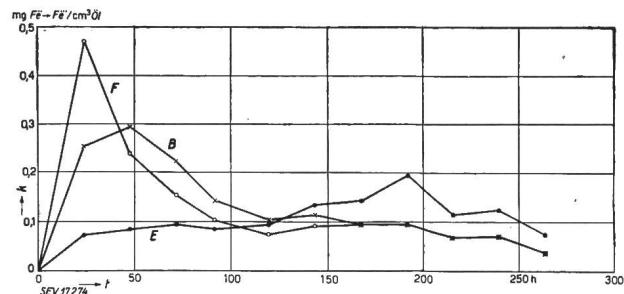


Fig. 3
Peroxydgehalt während der Alterung mit Kupfernaphthenat
B Normalalterung im Kupferbecher nach SEV-Vorschrift (Publ. Nr. 124)
E Alterung mit 0,1 g Kupfernaphthenat / 1000 g Öl
E Alterung mit 0,01 g Kupfernaphthenat / 1000 g Öl

Bei Zugabe von viel Katalyt (0,1 g Cu/1000 g Öl) werden die sich während der Induktionsperiode bildenden Peroxyde, welche den Baumwollfaden stark angreifen, sofort wieder autokatalytisch zersetzt, so dass es nicht zu einem Angriff des Fadens kommt. Bei hoher Kupferkonzentration lassen sich also peroxydbildende Öle, welche den Faden angreifen, nicht feststellen. Wird weniger Kupfernaphthenat (0,01 g/1000 g Öl) zugegeben, so verläuft die Induktionsperiode langsamer, so dass Peroxydbildung und Fadenangriff in ähnlicher Weise verlaufen wie bei der normalen Alterung im Kupferbecher. Es wird noch durch weitere Ver-

suche genau abzuklären sein, welche Kupfernaphthenatkonzentration die optimale ist, um einen maximalen Fadenangriff zu erzeugen; sie dürfte in der Nähe von etwa 0,01 g Cu/1000 g Öl liegen.

Dass das Auftreten einer optimalen Katalytkonzentration nicht eine spezifische Eigenschaft des Kupfernaphthenates, sondern für die katalytische Alterung mit Kupfer typisch ist, geht aus früheren Untersuchungen mit metallischem Kupfer hervor³⁾. Dort wurde bereits festgestellt, dass bei einem bestimmten Verhältnis von Kupferober-

³⁾ siehe M. Zürcher: Die Alterung von Transformatorenölen bei Abwesenheit von Kupfer. Das Öl im Transformator mit Aluminiumwicklung. Bull. SEV Bd. 36 (1945), Nr. 15, S. 437...440.

Technische Mitteilungen — Communications de nature technique

Über das Verbleichen von Farben durch Licht und Strahlung

535.683.1 : 621.32
[Nach A. H. Taylor und W. G. Pracejus: Fading of colored materials by light and radiant energy. Illum. Engng. Bd. 45(1950), Nr. 3, S. 149...151.]

Es ist bekannt, dass farbige Oberflächen unter dem Einfluss des Lichtes mehr oder weniger stark und mehr oder weniger rasch verbleichen. Das Strahlungsgebiet, das das Verbleichen bewirkt, ist umfangreicher als der Bereich des sichtbaren Lichtes. Das Maximum der Farbveränderung liegt für die vorkommenden Farbstoffe bei ganz verschiedenen Wellenlängen der Strahlung, doch ist die Wirkung nicht unbedingt proportional der absorbierten Strahlungsenergie. Auch gibt es Farbstoffe, die überhaupt nicht verbleichen. Natürliches oder künstliches Licht bewirkt wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung meist verschiedene Farbveränderungen.

Um die Zusammenhänge für die praktischen Bedürfnisse der Beleuchtungstechnik besser zu kennen, haben Taylor und Pracejus, Physiker der General Electric Co., Nela Park, Cleveland (Ohio) eine Reihe von Versuchen durchgeführt und sie in der amerikanischen Zeitschrift «Illuminating Engineering», März 1950, veröffentlicht.

Strahlungsleistung pro Einheit des Lichtstromes bei Lichtquellen mit Wellenlängen kürzer als 400 nm

Tabelle I

Lichtquelle	Leistung pro Einheit des Lichtstromes $\mu\text{W}/\text{lm}$
Sommerliches Sonnenlicht und Wolkenlicht	720
Wolfram-Glühlampe, 500 W	78
Fluoreszenz-Lampe, weiss (3500 °K)	53
Fluoreszenz-Lampe, reinweiss (4500 °K)	72
Fluoreszenz-Lampe, Tageslicht	93
Fluoreszenz-Lampe, Warmton	63

Die Ursache des Verbleichens von Textilfarben wird oft der Ultraviolett (UV)-Strahlung zugeschrieben, und viele glauben, dass die Verbleichung durch das Licht der Fluoreszenz-Lampen mit Abdeckungen aus plastischem Material vermieden werden kann. Die Übersicht zeigt aber, wie gering der UV-Anteil der künstlichen Lichtquellen im Vergleich zum Tageslicht ist. Deshalb kann die Verbleichung bei konstanter Beleuchtung nur gering und der Unterschied mit und ohne absorbierende Umhüllungen ebenfalls nur klein sein. Dies wurde durch 29 farbige Textilmuster bestätigt, die dem Licht von Fluoreszenz-Lampen mit und ohne Umhüllungen ausgesetzt waren.

Weil Tageslicht etwa 10mal mehr UV enthält als künstliche Lichtquellen, schien es besonders interessant, den Einfluss der UV absorbierenden Filter zu kennen. Schon frühere Versuche¹⁾ hatten ergeben, dass das Verbleichen durch Strah-

¹⁾ Taylor: «Fading of Colored Textiles» Magazine of Light, 1940, Heft 9, S. 22.

Luckiesh, Matthew and Taylor: «Factors Affecting the Fading of Dyed Textiles by Radiant Energy». American Dyestuff Reporter, Oktober 1940, S. 543.

fläche zu Ölmenge ein maximaler Fadenangriff eintritt, nämlich beim Verhältnis von rund 465 cm² Kupfer zu 1000 cm³ Öl, welches der Alterungsmethode des SEV zugrunde gelegt ist und einen maximalen Fadenangriff erzeugt, der gestattet, Öle, welche die Tendenz haben, Baumwolle anzugreifen, zu erkennen.

Es darf die Folgerung gezogen werden, dass, bei zweckmässiger Dosierung von Kupfernaphthenat als Katalyt, dieses Alterungsreaktionen hervorruft, wie sie durch metallisches Kupfer erzeugt werden.

Adresse der Autoren:

Dr. sc. techn. Max Zürcher, Ingenieur-Chemiker der Materialprüfanstalt des SEV, Seefeldstrasse 301, Zürich 8.

Jean Lüder, dipl. Ingenieur-Chemiker, Materialprüfanstalt des SEV, Seefeldstrasse 301, Zürich 8.

len ausserhalb des Ultravioletts, und zwar durch sichtbares Licht, im Gebiet des Rot-Orange (580 nm) bewirkt wird.

In einer von den genannten Autoren durchgeführten Versuchsreihe wurden 84 farbige Textilmuster hinter einer rund 6 mm dicken Glasplatte, die UV durchliess, sommerlichem und Wolkenlicht ausgesetzt, um die Verhältnisse eines Schauens bei Tageslicht nachzubilden. Ein Teil der Muster war mit UV-durchlässigen, aber lichtundurchlässigen Filtern (Wratten 2A) abgedeckt. Zum Vergleich wurden einige Muster in Cellophan eingehüllt, das sowohl UV als auch Licht durchliess. Eine Reihe der Muster wurde während 194000 Lux-Stunden dem Licht ausgesetzt, andere, die schneller bleichten, weniger lang. 57 Muster (63%) verbleichten mit und ohne Wratten-Filter gleich stark; 24 Muster (29%) zeigten mit UV-Einwirkung eine etwas stärkere Farbveränderung als unter blosserem Licht. In keinem Fall war aber ein bedeutender Unterschied festzustellen. Diese Resultate bestätigen, dass das Verbleichen gefärbter Textilien durch Tageslicht zur Hauptsache dem sichtbaren Anteil der Strahlung zugeschrieben werden muss.

Aus den Ergebnissen der ausgedehnten Versuche beider Autoren mit verschiedenen Lichtquellen können etwa folgende Schlüsse gezogen werden, die trotz einigen Ausnahmen als Vorsichtshinweise gelten können, um Warenschäden auf ein Mindestmass zu beschränken:

1. Im Durchschnitt ist der Verbleichungsgrad für eine bestimmte Belichtungszeit in Lux-Stunden (I_{xh}) konstant. Dieser Schluss wurde auf Grund von Versuchen mit Glühlampen bei verschiedenen Beleuchtungsstärken (500, 5000, 27 000 lx) gezogen.
2. Weil das Verbleichen auf photochemischer Reaktion beruht, benötigt es Sauerstoff. Im luftleeren Raum tritt Verbleichung praktisch nicht auf.
3. Feuchtigkeit innerhalb eines weiten Bereiches beeinflusst das Verschliessen der Farben nicht, aber das Materialgefüge kann durch hohe Feuchtigkeit verändert werden.
4. Die Temperatur zwischen 30...50 °C beeinflusst den Verbleichungsgrad nicht bedeutend; bei 65 °C erfolgt die Verbleichung viel schneller und ist etwa doppelt so stark wie bei 30 °C.
5. Die Verbleichung wird durch Strahlung im UV und vor allem durch sichtbares Licht bis etwa 580 nm bewirkt. Durch Ausfiltern des UV-Gehaltes unterhalb 400 nm aus dem Tageslicht wird der Verbleichungsgrad nicht wesentlich reduziert.
6. Für gleichen Verbleichungsgrad stehen die Belichtungen in Lux-Stunden der verschiedenen Lichtquellen in folgendem Verhältnis zueinander:

Tabelle II

Lichtart	I _{xh}
Sommerliches Sonnen- und Wolkenlicht	1,0
Nördliches Wolkenlicht	0,5
Glühlampenlicht (500 W)	1,8
Fluoreszenzlicht (Tageslicht)	1,7

7. Eine eben noch merkbare Veränderung des Farbtones hängt von der Lichteinheit des verwendeten Farbstoffes ab. Bei etwa der Hälfte der im Versuch verwendeten Farbmuster