

Über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern.

(I. Mittheilung.)

**Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff
und Graphit**

von

Franz Streintz.

(Ausgeführt im physikalisch-chemischen Institute der Universität Göttingen.)

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1900.)

Die Leiter für Elektrizität zerfallen in zwei streng von einander geschiedene Classen: in die metallischen und in die elektrolytischen. Die Art der Elektrizitätsbewegung in den letztgenannten ist erkannt; dagegen herrscht über jene in den Metallen noch völliges Dunkel. Das Verhalten der Leiter zur Temperatur bildet im allgemeinen ein Kennzeichen dafür, ob sie in die erste oder in die zweite der genannten Classen einzureihen sind; auch das Auftreten oder Fehlen von galvanischer Polarisirung dient zur Charakterisirung.

Leiter, die gleichzeitig beiden Classen angehören, sind experimentell noch nicht ermittelt worden. Die Möglichkeit ihrer Existenz gibt bereits Clausius¹ zu, bezweifelt aber, ob diese Art von Leitung vom theoretischen Standpunkte wesentlich Neues darbieten würde. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, dass durch das Verhalten derartiger gemischtclassiger Körper Aufschlüsse über die Natur der metallischen

¹ Clausius, Die mech. Behandlung der Elektrizität, Braunschweig, 1879, S. 169.

Leitung wenigstens angebahnt werden. Möglicherweise sind unter den Metalloxyden und -Sulfiden Träger dieser Art zu finden. Von einigen unter ihnen ist nämlich nachgewiesen worden, dass sie metallisch, von anderen, dass sie elektrolytisch leiten; eine dritte Gruppe endlich besteht aus Nichtleitern. Das Verhalten dieser Körper ist übrigens noch wenig erforscht, da die dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten nicht leicht zu überwinden sind. Verschiedenheiten in der Structur beeinflussen die Ergebnisse in hervorragendem Grade. So liegen, um von Verbindungen vorläufig abzusehen, die für das Element Kohlenstoff in seiner graphitischen Modification gefundenen Zahlen weit auseinander. Neben der Structur ist aber auch der Druck, unter welchem die Zuleitungen gegen den zu untersuchenden Körper pressen, von ganz erheblichem Einflusse.

Endlich spielt auch die Natur des Metalles, aus dem die Zuleitungen bestehen, eine maßgebende Rolle. So fand Schoop,¹ um ein wichtiges Beispiel herauszugreifen, dass Bleisuperoxyd ein schlechter Leiter sei. Die Substanz war durch Bleiplatten mit dem Messinstrumente verbunden. Dolezalek² hat aber beobachtet, dass an der Berührungsfläche des Superoxydes mit der Bleiplatte, die mit dem positiven Pole verbunden war, ein großer Übergangswiderstand auftritt, der sein Entstehen der Bildung von Bleioxyd durch Abgabe von Sauerstoff von Seite des Superoxydes verdankt. Dieser einseitig auftretende Widerstand besitzt, ähnlich wie bei Aluminium in Schwefelsäure, den Charakter einer unipolaren Leitung oder Ventilwirkung. Nach der im folgenden beschriebenen Methode habe ich mich überzeugt, dass Bleisuperoxyd in die Gruppe der gut und auf metallische Art leitenden Körper gehört.

Seit Jahren trug ich mich mit der Absicht, Messungen über das Leitvermögen von Metalloxyden und -Sulfiden anzustellen. Schwierigkeiten mancherlei Art stellten sich der Ausführung des Geplanten entgegen. Ich bin daher meinem verehrten Freunde, Herrn Prof. Nernst, durch dessen liebens-

¹ Schoop, Handbuch der Accumulatoren, 1898, S. 195.

² Dolezalek, einer freundlichen mündlichen Mittheilung zufolge.

würdiges Entgegenkommen mir die Mittel des von ihm geleiteten Institutes zur Verfügung gestellt wurden, zu ganz besonderem Danke verpflichtet, dass ich endlich an die Arbeit gehen konnte.

Methoden.

Die zu untersuchenden Körper befinden sich schon von ihrer Darstellung her größtentheils in dem Zustande feiner Pulver. Wo dies nicht der Fall war, wurden sie sorgfältig gemahlen und durch ein feinmaschiges Sieb geschüttelt. Es entstand nun die Aufgabe, die Bestandtheile der Pulver möglichst dicht aneinander zu schließen. Zu diesem Zwecke wurden sie mittels einer Presse in Pastillenform gebracht; zwei Platinelektroden, die federnd an die beiden Grundflächen der Pastille angelegt waren, wurden in die Brücke von Kohlrausch geschaltet. Der Widerstand der Pastillen zeigte sich in hohem Grade abhängig von dem Drucke, mit dem die Elektroden auflagen. So sank er, wenn man die Finger auf die Elektroden presste, bis zu 100 Procent und darüber. Die gleiche Erscheinung trat ein, als an Stelle der Pastillen feste Stücke (z. B. von Bleisuperoxyd) untersucht wurden. Es musste deshalb eine andere Anordnung gewählt werden.

Die Grundflächen der Pastillen wurden mit Platinstreifen bedeckt, die mittels vier Schrauben zwischen zwei mit Paraffin durchtränkte Brettchen geklemmt waren. Für eine Pastille aus Braunstein (MnO_2) von 2·96 g Gewicht fand sich zunächst ein Widerstand von 990 Ω ; wurden die Schrauben jedoch fester und fester angezogen, dann sank der Widerstand auf 730 und 700 Ω , und die Pastille zerbarst schließlich, da der Druck durch ungleichförmiges Anziehen der Schrauben sich im Inneren auch ungleichförmig vertheilt hätte.

Auf diese Weise konnte man also einen Aufschluss über das Verhalten zur Leitfähigkeit ebenfalls nicht erwarten.

Allein das Princip, dass die Pulver zu untersuchen seien, während sie unter dem großen Drucke stehen, war gewiss richtig und man daher gezwungen, die Versuchsanordnung dementsprechend einzurichten. Es handelte sich also nur darum, ein Material zu finden, das die Pulver dauernd einschließt und bei guter Isolation auch den nöthigen Wider-

stand gegen Druck besitzt. Nach vergeblichen Versuchen, hiezu Glas, gebrannten Speckstein u. a. zu verwenden, habe ich mich überzeugt, dass Hartgummi den beiden Bedingungen genügt. Massive Kreiscylinder aus diesem Material von 2.2 cm Durchmesser und gleicher Höhe wurden durch zwei Schnitte parallel zur Grundfläche in drei Stücke zerlegt, derart, dass das Mittelstück W genau die Höhe von 1 cm , die Deckstücke X_1 und X_2 je 0.6 cm

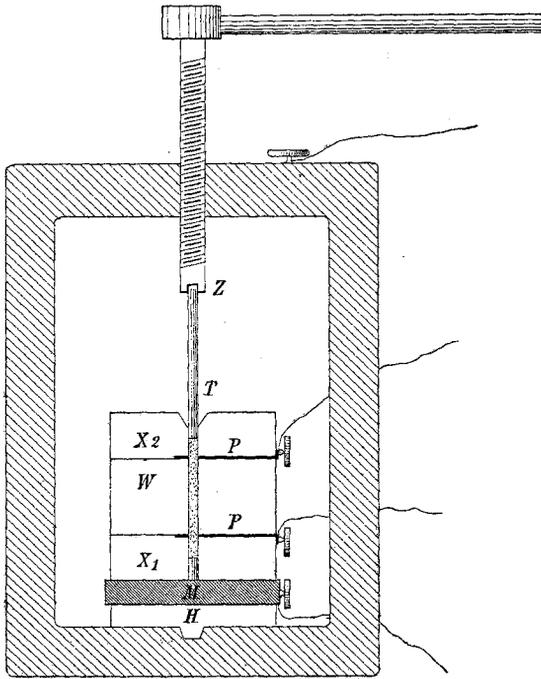


Fig. 1.

erhielten (man vergleiche die Figur). Auf die beiden Grundflächen des Mittelstückes wurden Platinstreifen P, P von je 0.3 cm Breite aufgekittet, die radiale Richtung hatten und mit dem einen Ende über den Rand der Fläche herausragten, mit dem anderen die Umgebung des Mittelpunktes deckten. Mit Hilfe von drei Schrauben von 2.2 cm Höhe, die parallel zur Axe des Cylinders eingesetzt waren, wurden die drei Stücke Hartgummi wieder zu einem einzigen vereint. Mittels eines Bohrers wurde nunmehr durch den Cylinder ein conaxialer, kreisförmiger

Canal von 0·16 *cm* Durchmesser gedreht und damit auch die beiden 1 *cm* voneinander entfernten Platinbleche durchlocht. Die über den Rand hervorragenden Streifen wurden rechtwinkelig umgebogen und mit kleinen Klemmschrauben verbunden. Das obere Ende des Canales erhielt zur bequemen Füllung eine kleine trichterförmige Erweiterung *T*.¹ Der Cylinder wurde auf eine kreisförmige Messingplatte *M* gesetzt, die in ihrer Mitte einen 0·3 *cm* hohen cylindrischen Dorn trug, der aus gehärtetem Stahl, an seinem oberen Ende jedoch aus Platin bestand. Die Messingplatte, die am Rande gleichfalls eine Klemmschraube trug, erhielt an der unteren Seite eine Führung, mit der sie auf einer Hartgummischeibe *H* aufsaß; diese war auf der entgegengesetzten Seite mit einem kurzen konischen Fortsatze versehen.

Als Pressvorrichtung diente eine kleine Handpresse, deren Bestandtheile aus Stahl hergestellt waren. Sie bestand aus zwei etwa 7 *cm* hohen Säulen, die oben und unten mit Querbalken verbunden waren. In die Mitte des oberen Balkens war eine Schraubenmutter eingeschnitten, durch die eine Schraube mit 0·09 *cm* Ganghöhe gieng. Durch den Schraubenkopf war eine Hebelstange gelegt. Am unteren Ende der Schraube befand sich eine kleine Vertiefung *Z*, in die der Presstempel passte. Dieser hatte eine Länge von 2 *cm*, einen Durchmesser des Querschnittes von 0·16 *cm*, bestand aus sorgfältig gehärtetem Stahl und lief an dem einen Ende zur Aufnahme in die Schraube etwas konisch zu, während er an dem anderen ein Platinblech angelöthet trug. An dem oberen Querbalken der Presse war gleichfalls eine kleine Klemmschraube angebracht. Durch Bewickelung mit Isolierband war die Presse vor Berührung mit fremden Leitern geschützt.

Die Füllung mit dem zu untersuchenden Pulver erfolgte in der Art, dass man zunächst eine ganz geringe Menge in den Canal brachte; nun wurde die Schraube angezogen, dann mit dem Drucke wieder etwas nachgelassen, die Schraube wieder neuerdings angezogen und dieses Spiel so lange fortgesetzt, bis der Widerstand nicht mehr zu überwinden war. Als Begleit-

¹ Der Mechaniker des Institutes stellte eine Reihe gleichartiger Cylinder mit großer Sorgfalt her.

erscheinung trat bei einigen Pulvern (Pt, MnO_2 , PbO_2 u. a.) ein knirschendes oder knarrendes Geräusch auf.

Der Hartgummicylinder wurde nunmehr aus der Presse entfernt und der Presstempel mit Hilfe eines Schraubstockes aus dem Cylinder gezogen. Sodann wurde eine zweite geringe Menge in den Canal gebracht und damit in derselben Weise verfahren. Endlich, nachdem das Pulver in acht bis zehn Portionen eingebracht worden war, hatte der Canal bis auf 0.3 bis 0.5 *cm* unter dem Rande die erforderliche Füllung erhalten.

Einige Aufmerksamkeit erforderte die Härtung des Pressstempels, damit er unter dem großen Drucke weder zersprang, noch sich bedeutend verbog. Geringe Verbiegungen waren indes unvermeidlich; wurden sie größer, dann ersetzte man den Stempel durch einen anderen. So konnte endlich mit den Messungen begonnen werden.

Die Widerstände der Pulver liegen weit auseinander. Dementsprechend waren die Messmethoden zu wählen. In allen Fällen jedoch wurde der Strom von Stempel zu Stempel durch den Canal geleitet, der Widerstand hingegen zwischen den in der Mitte angebrachten (parasitischen) Elektroden, deren Abstand, wie bereits bemerkt, den constanten Wert von 1 *cm* betrug, gemessen.

Bei einigen Oxyden, über die in einer nächsten Mittheilung berichtet werden wird, treten große, von Druck und Temperatur abhängige Übergangswiderstände in der Umgebung der Pressstempel auf. Nach den gebräuchlichen Methoden mit dem Differentialgalvanometer und den Brückencombinationen nach Wheatstone und Thomson erhält man über die Größe dieser Übergangswiderstände keinen Aufschluss. Prof. Nernst empfahl, in solchen Fällen die Wheatstone'sche Methode derart einzurichten, dass man auch die an Anode und Kathode auftretenden Widerstände finden könne. Werden diese mit X_1 und X_2 bezeichnet und bedeutet W den Widerstand zwischen den parasitischen Elektroden, dann sind zu ihrer Ermittlung rasch nacheinander drei Messungen erforderlich, die bei den Stellungen 1), 2) und 3) des Brückenzweiges auszuführen waren. Bezeichnen c_1 , c_2 und c_3 die entsprechenden Verhältniszahlen der Längen des Messdrahtes AB , so findet sich:

$$W = R \cdot (c_2 - c_3) \frac{1 + c_1}{(1 + c_2)(1 + c_3)},$$

$$X_1 = R \cdot c_3 \frac{1 + c_1}{1 + c_3},$$

$$X_2 = R \cdot \frac{c_1 - c_2}{1 + c_2}.$$

Dabei lag in J Element oder Inductorium, in T Galvanometer oder Telefon. Bei der praktischen Ausführung verbindet man J , desgleichen die auf der Strecke AK gelegenen Punkte mit Quecksilbernäpfchen und stellt dann die Verbindung zwischen J und je einem der Punkte der Reihe nach durch einen Kupferbügel her.

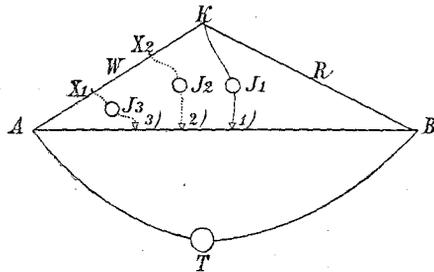


Fig. 2.

Die Methode empfiehlt sich aber nicht nur in Fällen, wo Aufschlüsse über Übergangswiderstände erwünscht sind, sondern sie ersetzt auch dort, wo es sich um die Ermittlung sehr kleiner Widerstände (W) handelt, die Thomson'sche Doppelbrücke, da die Widerstände der Zuleitung nicht in Betracht kommen.

Die Untersuchung über die Leitfähigkeit der Metalloxyde und Sulfide ist noch nicht abgeschlossen; in der vorliegenden Mittheilung will ich mich darauf beschränken, einige Erfahrungen, die ich über das Verhalten zweier Elemente, Platin und Kohlenstoff, in Pulverform gesammelt habe, zu veröffentlichen. Da das Verhalten von Platin in festem Zustande bekannt ist, so ist eine Grundlage zur Vergleichung der Leitfähigkeiten in festem und in gepresst pulverförmigem Zustande gegeben. Hingegen förderte die Untersuchung des Kohlenstoffes manches neue, vielleicht nicht uninteressante Material zutage.

Um die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur kennen zu lernen, habe ich die Pulver zuerst bei Zimmertemperatur und dann in einer Kältemischung geprüft;

hiez u wurde die Presse in einen Vacuumbecher gesenkt, der feste Kohlensäure in Äther enthielt. Mit Hilfe eines Thermo- elementes wurde die Temperatur der Mischung ermittelt. Sie betrug -76 bis -78° C.

1. Das Verhalten von Platinmohr.

Das Pulver war von Heraeus in Hanau bezogen worden. Der Hartgummicylinder wog:

Im leeren Zustande $14\cdot3100$ g,
 im gefüllten Zustande $14\cdot6198$
 die Platinmohrsäule mithin .. $0\cdot3098$ g.

Da die Länge der Säule zu $1\cdot33$ cm gemessen war, ihr Querschnitt $0\cdot0201$ cm² betrug, so ergibt sich das Volumen zu $0\cdot0267$ cm³ und das spezifische Gewicht $11\cdot6$.¹ Platinmohr besaß mithin etwa die Dichte von Palladium und etwas mehr als die halbe Dichte des festen Platin ($20\cdot9$ — $21\cdot7$). Die Messungen wurden nach der Brückenmethode in der Anordnung von Prof. Nernst ausgeführt. Als Stromquelle diente ein Accumulator, der zunächst an einen Widerstand von 100 Ω geschaltet war, als Messinstrument ein Spiegelgalvanometer; der Brückendraht hatte eine Länge von 100 cm und bestand aus Platin mit federndem Schleifcontact aus demselben Materiale. Der Vergleichswiderstand R betrug $0\cdot1$ Ω. Der Stromkreis wurde durch einen Taster nur auf Augenblicke geschlossen.

Nachdem der Cylinder die Füllung erhalten hatte, wurde er einen Tag sich selbst überlassen. Am nächsten Tage fand sich:

9^h 30^m Vormittag, Temp. $+10^{\circ}$ C. $0\cdot00476$ Ω,
 10^h 45^m » » » $0\cdot00470$

(Die Presse in die Kältemischung gebracht: 11^h 25^m.)

11^h 30^m Vormittag, Temp. -77° C. $0\cdot00437$ Ω,
 11^h 35^m » » » $0\cdot00414$
 11^h 40^m » » » $0\cdot00413$

¹ Die Zahl dürfte zu groß sein, da durch den Druck des Pulvers eine Volumvergrößerung des Füllkanales eingetreten sein wird.

(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: 11^h 40^m.)

0^h 10^m Nachmittag, Temp. +10° C. 0·00472 Ω.

Bei der Temperatur von +10° betrug der Widerstand mithin 0·00471 im Mittel, bei -77° . . . 0·00413 Ω.

Unter Berücksichtigung, dass die Länge des gemessenen Widerstandes 1 cm, der Querschnitt 0·0201 cm² betrug, ergibt sich als spezifischer Widerstand $\left(\frac{1 m}{1 mm^2}\right)$ bei einer Temperatur von t° C. folgender Wert in Ohm:

$$w_t = 0\cdot933(1 + 0\cdot0014 t).$$

In den Nachmittagstunden desselben Tages war der Widerstand etwas kleiner geworden. Er betrug um

3^h 15^m Nachmittag bei +10° C. 0·00456 Ω.

(Die Presse in die Kältemischung gebracht: 3^h 25^m.)

3^h 32^m Nachmittag bei -77° C. 0·00399 Ω,

3^h 37^m » » » 0·00399

(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: 3^h 40^m.)

4^h 40^m Nachmittag bei +10° C. 0·00464 Ω.

Es ergibt sich also bei 10° die Größe des Widerstandes zu 0·00460 Ω, bei -77° zu 0·00399 Ω.

Daraus folgt für den spezifischen Widerstand in Ohm die Gleichung:

$$w_t = 0\cdot910(1 + 0\cdot0015 t).$$

Nimmt man aus beiden Gleichungen den Mittelwert, so erhält man für Platinmohr von der Dichte 11·6 die Gleichung:

$$w_t = 0\cdot92(1 + 0\cdot00145 t).$$

Festes Platin besitzt einen spezifischen Widerstand von 0·14 bei 0° C. und einen Temperaturcoefficienten, der gegen 0·004 gelegen ist. Der Widerstand des Pulvers ist mithin 6½ mal so groß, während sein Temperaturcoefficient etwas unter dem halben Werte beim festen Elemente gelegen ist.

Die Widerstände in den beiden Zustandsformen sind den Dichten nicht proportional; eher scheinen es die Temperatur-coefficienten zu sein.

Irgendwelche Schlüsse aus dem Verhalten von Platinmohr zu ziehen, wäre verfrüht, bevor nicht eine Reihe von Metallpulvern, so Au, Ag, Cu, Ni in gleicher Weise untersucht worden sind.

2. Das Verhalten von Kohlenstoff.

»Diamant ist ein Nichtleiter, ebenso reine Holzkohle, dagegen leiten die graphitischen Kohlen. Je nach ihrer Herstellung und Structur ist die Leitfähigkeit sehr verschieden.«

Mit diesen Worten leitet G. Wiedemann¹ in seinem Handbuche das Capitel über die Leitfähigkeit der Kohle ein. Sie beweisen, dass unsere Kenntnisse über eine wichtige Eigenschaft dieses Elementes außerordentlich mangelhaft sind. Die Angabe über die reine Holzkohle, die als Vertreterin des Kohlenstoffes in seiner amorphen Modification anzusehen ist, erregt zudem Zweifel, da die Kohle zu den »schwarzen Körpern« gehört. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, sowohl den amorphen Kohlenstoff, als den Graphit, und zwar beide Modificationen in Präparaten von möglichster Reinheit zu untersuchen.

Zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff bediente ich mich einer Terpentinflamme, deren Ruß in einem großen Becherglase aufgefangen wurde. Der Ruß wurde dann mit Äther übergossen und die Mischung in einer luftdicht geschlossenen Flasche stundenlang kräftig geschüttelt. Wird darauf die Flasche sich selbst überlassen, so sinkt der Ruß zu Boden, während der Äther eine schöne Fluorescenzerscheinung gewährt. Er ist im durchgelassenen Lichte weingelb, im auffallenden moosgrün. Nun wurde der Äther wiederholt sowohl durch frischen Äther, als durch Alkohol ersetzt und die Mischungen geschüttelt und gekocht so lange, bis die den Ruß bedeckende Flüssigkeit vollkommen wasserklar blieb. Dann kam die Kohle in einen Porzellantiegel, durch dessen Deckel ein Thonrohr führte, um

¹ G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität, I, S. 524; 1893.

in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff etwa eine halbe Stunde lang geglüht zu werden,

Der schließlich erhaltene Körper war von ideal schwarzer Farbe, ohne jede Spur von Glanz und so weich, dass er sich sehr dicht pressen ließ. Er verbrannte im Sauerstoffstrom, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Es wog

der leere Hartgummicylinder 14·1785 g,
 der gefüllte 14·2210
 das Gewicht des amorphen Kohlenstoffes betrug ... 0·0425 g.

Die Länge der Kohlensäule war zu 1·42 *cm* ermittelt worden, der Querschnitt betrug 0·0201 *cm*², ihr Volumen also 0·0283 *cm*³. Aus diesen Größen ergibt sich ein spezifisches Gewicht von 1·50, das jenem der festen Holzkohle gleichkommt.¹

Die Messungen wurden erst aufgenommen, nachdem die Kohle bereits 24 Stunden unter dem Drucke gestanden war. Sie erfolgten nach der beschriebenen Methode mit Wechselstrom und Telephon. Die Minima waren scharf.

Ich theile das Ergebnis der Messungen der Reihenfolge nach mit. *W* bedeutet den Widerstand zwischen den beiden parasitischen Elektroden, *X*₁ jenen zwischen dem unteren, an der Messingscheibe befestigten Stempel und der unteren parasitischen Elektrode, *X*₂ den Widerstand zwischen der oberen parasitischen Elektrode und dem Presstempel. Als Vergleichswiderstand *R* dienten 100 Ω.

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- wage in <i>cm</i>	Berechnete Werte von <i>c</i>	Widerstände in Ohm
4. Dec. 1899	+12°	233	<i>c</i> ₁ = 3·290	<i>W</i> = 197·7
		301	<i>c</i> ₂ = 2·320	<i>X</i> ₁ = 100·6
		761·5	<i>c</i> ₃ = 0·313	<i>X</i> ₂ = 27·1
10 ^h 30 ^m	+12°	233	<i>c</i> ₁ = 3·290	<i>W</i> = 197·6
		300	<i>c</i> ₂ = 2·330	<i>X</i> ₁ = 102·5
		761	<i>c</i> ₃ = 0·314	<i>X</i> ₂ = 28·8

Die Presse in die Kältemischung gebracht: 10^h 35^m.

¹ Man vergleiche die Anmerkung auf S. 468.

Zeit	Temp.	Stellungen		
		der Brücken- wage in <i>cm</i>	Berechnete Werte von <i>c</i>	Widerstände in Ohm
11 ^h 05 ^m	-77°	145	$c_1 = 5.900$	$W = 341.5$
		217	$c_2 = 3.610$	$X_1 = 198.5$
		712	$c_3 = 0.404$	$X_2 = 49.6$
11 ^h 20 ^m	-77°	142.5	$c_1 = 6.017$	$W = 346.2$
		216.0	$c_2 = 3.630$	$X_1 = 200.8$
		713.5	$c_3 = 0.401$	$X_2 = 51.5$

Aus der Kältemischung entfernt: 11^h25^m.

0 ^h 20 ^m	+12°	210	$c_1 = 3.762$	$W = 234.5$
		275	$c_2 = 2.636$	$X_1 = 110.7$
		752	$c_3 = 0.303$	$X_2 = 31.0$
3 ^h 15 ^m	+10°	206.5	$c_1 = 3.842$	$W = 236.0$
		271.0	$c_2 = 2.690$	$X_1 = 117.1$
		758.0	$c_3 = 0.319$	$X_2 = 31.2$

In die Kältemischung gebracht: 3^h20^m.

3 ^h 40 ^m	-77°	121	$c_1 = 7.264$	$W = 462.5$
		185.5	$c_2 = 4.391$	$X_1 = 210.6$
		745.0	$c_3 = 0.342$	$X_2 = 53.3$

Aus der Kältemischung entfernt: 3^h43^m.

4 ^h 20 ^m	+10.5°	189	$c_1 = 4.291$	$W = 272.2$
		250	$c_2 = 3.000$	$X_1 = 124.3$
		765	$c_3 = 0.307$	$X_2 = 32.3$
5 ^h	+12°	190.5	$c_1 = 4.247$	$W = 270.1$
		252.0	$c_2 = 2.968$	$X_1 = 122.3$
		766.8	$c_3 = 0.304$	$X_2 = 32.2$

Die Schraube der Presse wurde kräftig angezogen: 5^h01^m.

5 ^h 05 ^m	+12°	205.7	$c_1 = 3.861$	$W = 258.1$
		240.0	$c_2 = 3.167$	$X_1 = 111.3$
		771.0	$c_3 = 0.297$	$X_2 = 16.6$

Der Widerstand der Kohlsäule war im Laufe von sieben Stunden von 198 auf 270 Ω , also um 36 Procent seines Aus-

gangswertes gestiegen. Die Vergrößerung dürfte dadurch hervorgerufen werden, dass das Element bei der niedrigen Temperatur eine dauernde Veränderung in der Lagerung seiner Theilchen erfährt. Man beachte, dass die Änderung des Widerstandes in jenen Perioden, in denen die Temperatur constant blieb, nur geringfügig ist. So blieb der Widerstand der Säule in der ersten halben Stunde vollständig constant; auch in den drei um Mittag gelegenen Stunden und in der Zeit zwischen 4^h 20^m und 5^h betrug die Änderung kaum ein Procent. Dagegen stieg der Widerstand, nachdem die Säule zum erstenmale in die Kältemischung gebracht worden war und wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, von 197·6 auf 234·5 Ω , also um ungefähr 19 Procent, und als sie zum zweitenmale mit der Kältemischung in Berührung gestanden hatte, von 236 auf 272·2 Ω , also um rund 12 Procent!

Der spezifische Widerstand $\left(\frac{1 m}{1 mm^2}\right)$ der Kohlsäule bei Beginn der Messungen ergibt sich zu ungefähr 40.000 Ω , das Leitungsvermögen von $250 \cdot 10^{-7}$ kommt einer 6·5procentigen Schwefelsäure gleich. Die Widerstandsänderung mit der Temperatur ist überraschend groß.

Beim ersten Versuche stieg der Widerstand in der Kältemischung um 75 Procent seines Ausgangswertes, beim zweiten sogar um 96 Procent! Es ergibt sich mithin auf 1° C. Temperaturerhöhung eine Widerstandsabnahme von ungefähr 1 Procent.

Der amorphe Kohlenstoff steht also nicht nur in Hinsicht auf den Sinn, sondern auch auf die Größe des Temperaturcoefficienten den elektrolytischen Leitern weit näher, als den metallischen. Freilich erscheint es einigermassen gewagt, hier von einem Temperaturcoefficienten überhaupt zu sprechen. Wahrscheinlich ist der Widerstand keine einfache Function der Temperatur, so dass Coefficienten, die mit höheren Potenzen der Temperatur verbunden sind, ins Gewicht fallen.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der Druck auf die Kohlsäule in der Kältemischung abgenommen habe und später nicht mehr auf seinen anfänglichen Wert zurückgekehrt sei, wurde zum Schlusse der besprochenen Beobachtungen die

Schraube der Presse angezogen. In der That konnte sie um etwas über eine Ganghöhe nach abwärts bewegt werden, während vor Beginn der Messungen bereits das Äußerste im Pressen des Pulvers geleistet worden war. Die Veränderung, die durch das Nachpressen erzielt wurde, ist am Schlusse der Tabelle angegeben; der Widerstand W erfuhr eine Abnahme von nur 3 Procent; dagegen sank der Wert von X_2 von $32 \cdot 2$ auf $16 \cdot 6 \Omega$. Die Erklärung dafür ist einfach. Der Druck verbreitet sich nicht gleichmäßig auf alle Schichten der Säule, sondern ist in den Schichten die dem Presstempel am nächsten liegen, am größten. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass daneben auch eine Verminderung des Übergangswiderstandes zwischen dem Platin des Stempels und der anliegenden Kohlenstoffschicht eingetreten ist. Die größere Veränderung, die auch X_1 erfahren hat, eine Verminderung um 12 Procent, spricht auch für die letztere Annahme.

Am 5. und 6. December 1899 wurden die Messungen fortgesetzt, da zu erwarten war, dass endlich ein stationärer Zustand eintreten werde. Eine Änderung der Zimmertemperatur um 5° lieferte zunächst folgendes Ergebnis:

Zeit	Temp.	Stellungen		
		der Brücken- walze	Berechnete Werte von c	Widerstände in Ohm
5. Dec., 10 ^h	+11°	204·5	$c_1 = 3 \cdot 890$	$W = 261 \cdot 7$
		242·5	$c_2 = 3 \cdot 124$	$X_1 = 108 \cdot 8$
		777·5	$c_3 = 0 \cdot 286$	$X_2 = 18 \cdot 5$
12 ^h	+16°	210	$c_1 = 3 \cdot 762$	$W = 253 \cdot 0$
		248	$c_2 = 3 \cdot 032$	$X_1 = 105 \cdot 0$
		788	$c_3 = 0 \cdot 283$	$X_2 = 18 \cdot 1$
3 ^h 30 ^m	+11°	204·5	$c_1 = 3 \cdot 890$	$W = 260 \cdot 5$
		242·7	$c_2 = 3 \cdot 124$	$X_1 = 110 \cdot 0$
		775·0	$c_3 = 0 \cdot 290$	$X_2 = 18 \cdot 5$

Die Änderung von W betrug innerhalb dieses geringen Temperaturintervalles 0·7 Procent für eine Temperaturänderung von 1°C .

Nun wurden die Versuche in der Kältemischung fortgesetzt. Es ergab sich:

Zeit	Temp.	Stellungen der Brücken- wage	Werte von c	Widerstände in Ohm
Die Presse stand in der Kältemischung seit 4 ^h .				
5. Dec., 4 ^h 25 ^m	—77°	126·5	$c_1 = 6·905$	$W = 463·6$
		165·0	$c_2 = 5·060$	$X_1 = 196·5$
		751·2	$c_3 = 0·331$	$X_2 = 30·4$
4 ^h 45 ^m	—77°	125·7	$c_1 = 6·955$	$W = 465·7$
		166·5	$c_2 = 5·006$	$X_1 = 197·3$
		752	$c_3 = 0·330$	$X_2 = 32·3$

Aus der Kältemischung entfernt: 4^h50^m.

5 ^h 30 ^m	+12°	199·5	$c_1 = 4·001$	$W = 264·9$
		236·0	$c_2 = 3·241$	$X_1 = 117·1$
		765·5	$c_3 = 0·306$	$X_2 = 17·9$
6. Dec., 9 ^h 50 ^m	+10°	198·8	$c_1 = 4·030$	$W = 268·6$
		237·0	$c_2 = 3·220$	$X_1 = 115·1$
		771·0	$c_3 = 0·297$	$X_2 = 19·2$

In die Kältemischung gebracht: 10^h10^m.

10 ^h 30 ^m	—77°	121·7	$c_1 = 7·235$	$W = 489·0$
		162·5	$c_2 = 5·154$	$X_1 = 200·5$
		756·0	$c_3 = 0·322$	$X_2 = 33·0$

Aus der Kältemischung gebracht: 10^h40^m.

11 ^h 30 ^m	+10°	195·0	$c_1 = 4·128$	$W = 274·3$
		233·0	$c_2 = 3·291$	$X_1 = 118·9$
		768·5	$c_3 = 0·302$	$X_2 = 19·5$

Die zeitlichen Änderungen, die der Widerstand der Kohlen- säule an den beiden letzten Versuchstagen erfuhr, sind, wie erwartet wurde, gering im Vergleiche zur Änderung am ersten Tage. Sie betragen nur mehr 4 Procent. Es hat sich also in der That ein stationärer Zustand in der Lagerung der Kohlenstoff- theilchen hergestellt, der durch vorübergehende Temperatur- änderungen nicht mehr dauernd beeinflusst wird.

Die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur hingegen hält sich auf derselben Höhe und beträgt wieder fast 1 Procent für 1° C.

Ich beabsichtige, das Verhalten des amorphen Kohlenstoffes gelegentlich noch eingehender zu verfolgen. Vielleicht ist es möglich, die Function der Temperatur zu ermitteln, wenn man das Element sowohl bei sehr niederen Temperaturen (in flüssiger Luft), als auch bei solchen, die hunderte Grade oberhalb des Nullpunktes gelegen sind, untersucht. Freilich muss hiezu erst ein Isolator gefunden werden, der den Hartgummi zu ersetzen imstande ist.

Graphit wurde von der chemischen Fabrik E. de Haën in List vor Hannover in der Form des bekannten grauen, im reflectierten Lichte metallisch glänzenden Pulvers als chemisch rein bezogen. Unter der Presse verhält er sich noch viel nachgiebiger, als der amorphe Kohlenstoff. Wird aber eine gewisse Grenze des Druckes überschritten, dann zertrümmert er den Hartgummicylinder. Das ist leider öfter vorgekommen, bis ich beobachtete, dass das Pulver, sobald der Druck eine gewisse Größe erreicht hatte, den Presstempel entlang aus dem Cylinder emporkroch. Ist diese Erscheinung eingetreten, dann darf nicht weiter gepresst werden.

Der leere Hartgummicylinder wog 14·2670 g,
 der gefüllte 14·3775
 das Gewicht des Graphitpulvers betrug somit 0·1105 g.

Zur Ermittlung des Volumens wurde nach beendeten Versuchen der Kanal des Mittelstückes *M* entleert und dann mit Quecksilber ausgewogen. Aus dem Gewichte des Quecksilbers von 0·373 g ergibt sich das Volumen zu $0\cdot0273\text{ cm}^3$ für die Längeneinheit, mithin für die Länge der Graphitsäule von 1·32 cm ein solches von $0\cdot0360\text{ cm}^3$. Das specifische Gewicht betrug demnach 3·0. Diese Zahl ist erstaunlich groß. Im Winkelmann'schen Handbuche¹ sind für Graphit die Zahlen 2·17 bis 2·33 angegeben. Muraoka² fand das specifische Gewicht von

¹ Winkelmann, Handbuch der Physik, I, S. 155; 1891.

² Muraoka, Wied. Ann., 13, S. 311; 1881.

festem sibirischen Graphit, dessen Procentgehalt an Kohlenstoff 98 betrug, zu 1·8.

Zu den Widerstandsmessungen bediente ich mich derselben Anordnung wie bei Untersuchung von Platinmohr. Vergleichswiderstand $R = 0\cdot2 \Omega$. Gleich nach der Zusammenstellung fand sich für W der Wert $0\cdot0532 \Omega$. Nach 3 Stunden erhielt man $0\cdot0824 \Omega$. Der Druck schien nachgelassen zu haben. In der That ließen sich mehrere Umdrehungen der Schraube vornehmen, bis das Pulver wieder in die Höhe stieg. Unmittelbar nach der Druckvermehrung war $W = 0\cdot0812 \Omega$, die Veränderung des Widerstandes also eine geringfügige. Nun begann aber der Widerstand fort und fort zu sinken, um 45 Minuten nach erfolgter Druckvergrößerung einen Minimalwert von $0\cdot0520 \Omega$ zu erreichen. Aus dieser letzten Zahl ergibt sich der specifische Widerstand des Graphitpulvers zu

$$14\cdot20 \Omega.$$

Die specifischen Widerstände des Kohlenstoffes in den beiden leitenden Modificationen verhalten sich mithin wie 1:3000.

Muraoka (a. a. O.) fand für den specifischen Widerstand des festen Graphits den Wert $12\cdot20$.

Am nächsten Tage (9. December) war der Widerstand der Graphitsäule bei 10°C . auf $0\cdot0920 \Omega$ gestiegen. In der Kältemischung vergrößerte er sich auf $0\cdot0994$ und nahm bei der nachfolgenden Erwärmung stetig ab, und zwar auch dann noch, als die Zimmertemperatur längst erreicht war. Eine Stunde nach Entfernung der Presse aus dem Vacuumbecher erhielt man bei $0\cdot0498 \Omega$ eine Ruhelage.

Es haben also sowohl Druck-, als auch Temperaturänderungen Erscheinungen im Gefolge, die man als Nachwirkungen zu bezeichnen hat.

Am 11. December schwankte der Widerstand zwischen den engen Grenzen von $0\cdot0982$ und $0\cdot0990 \Omega$ bei Zimmertemperatur. Es erschien zweckwidrig, wieder die Schraube anzuziehen und damit den Widerstand vorübergehend herabzusetzen. Wünschenswert war vielmehr die Erreichung eines stationären Zustandes.

Am 12. December fand sich gleichfalls ein Wert von 0.0990Ω ; es wurde ein neuerlicher Versuch, den Temperaturcoefficienten zu ermitteln, angestellt. Im Vacuumbecher erhielt man 0.1081Ω und eine halbe Stunde nach Entfernung der Presse daraus 0.0984Ω . Dieser Wert hielt sich längere Zeit constant, nahm aber später weiter ab. Legt man die drei zuletzt genannten Zahlen der Berechnung vom specifischen Widerstande und Temperaturcoefficienten zugrunde, so erhält man in Ohm:

$$w_t = 20.04[1 - 0.0011 t].$$

Einige Tage später wurde die Untersuchung des Graphits fortgesetzt.

Das Ergebnis war:

Zeit	Stellungen des Contact-		Widerstände in Ohm	Temp.
	drahtes	Werte von c		
15. Dec., 11 ^h 45 ^m	474	$c_1 = 0.901$	$W = 0.1076$	+10°
	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.066$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.008$	
12 ^h 14 ^m	474	$c_1 = 0.901$	$W = 0.1076$	+10°
	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.066$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.008$	

Die Presse stand seit 0^h15^m in der Kältemischung.

0 ^h 25 ^m	494	$c_1 = 0.977$	$W = 0.1200$	—77°
	472	$c_2 = 0.894$	$X_1 = 0.067$	
	168	$c_3 = 0.203$	$X_2 = 0.009$	

Die Presse war um 0^h30^m aus der Kältemischung entfernt worden.

0 ^h 50 ^m	478	$c_1 = 0.916$	$W = 0.1094$	+10°
	455	$c_2 = 0.836$	$X_1 = 0.065$	
	170	$c_3 = 0.205$	$X_2 = 0.009$	
1 ^h 03 ^m	477	$c_1 = 0.912$	$W = 0.1086$	+10°
	454	$c_2 = 0.832$	$X_1 = 0.065$	
	170	$c_3 = 0.205$	$X_2 = 0.009$	

Zeit	Stellungen des Contact-	Werte von c	Widerstände	Temp.
	drahtes		in Ohm	
5 ^h 45 ^m	475	$c_1 = 0.905$	$W = 0.1076$	10°
	452	$c_2 = 0.824$	$X_1 = 0.065$	
	169	$c_3 = 0.204$	$X_2 = 0.009$	

Der erwartete stationäre Zustand war also erreicht. Für w_t ergibt sich die Gleichung:

$$w_t = 21.9(1 - 0.0013 t).$$

Muraoka hat für festen Graphit innerhalb der Temperaturgrenzen von 26 und 302° C. die Gleichung

$$w_t = 12.20(1 - 0.000739 t + 0.000000273 t^2)$$

ermittelt.¹ Beim Vergleiche mit meinen Beobachtungen kommt der mit dem Quadrate der Temperatur verbundene Coefficient nicht in Betracht.

Während also für Platinmohr der Temperaturcoefficient ungefähr halb so groß ist wie bei dem festen Elemente, ist hier das Umgekehrte der Fall. Ich mache aber aufmerksam, dass auch das Verhältnis der Dichten zwischen dem pulverförmigen und festen Elemente sich umgekehrt hat.

Vergleicht man die für Graphit gefundenen Ergebnisse mit jenen für amorphen Kohlenstoff, so sieht man, dass ersterer sowohl in Bezug auf den Widerstand, als auch auf den Temperaturcoefficienten den metallischen Leitern weit näher steht.

In seiner bekannten Untersuchung über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kohle von der Temperatur vergleicht Werner v. Siemens² das Verhalten der Gaskohle

¹ Muraoka, a. a. O. — Differentiiert man w_t nach der Temperatur und setzt den erhaltenen Ausdruck gleich Null, dann erhält man $t = 1350^\circ \text{C}$. Unter der Voraussetzung, dass die Muraoka'sche Gleichung außerhalb der beobachteten Grenzen Geltung habe, bezeichnet t jene Temperatur, über die hinaus das Leitungsvermögen des Graphits abnimmt.

² W. Siemens, Wied. Ann., 10, S. 572; 1880.

mit dem von Selen und kommt zur Annahme, dass die Kohle bei höherer Temperatur deshalb besser leite, weil sie eine latente Wärme enthalte. Im Lichtbogen werde die latente Wärme frei, so dass der Kohlenstoff durch den elektrischen Strom in metallischer Form fortgeführt werde. Die Gaskohle sei dementsprechend eine latente Wärme enthaltende allotrope Modification eines hypothetischen metallischen Kohlenstoffes.

Diese Annahme findet durch die vorliegende Arbeit eine Bestätigung. Nach ihr muss nämlich der amorphe Kohlenstoff jene allotrope Modification sein, der die größere latente Wärme besitzt.

Nun maßen Berthelot und Petit¹ mittels der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes in den drei bekannten Modificationen und fanden für amorphen Kohlenstoff 97·7 und für Graphit 94·8 Cal. Demnach würden also beim Übergange von amorphem Kohlenstoff in Graphit 2·9 Cal. entwickelt werden.

Einer weiteren Prüfung könnte die Anschauung von Siemens durch eine Untersuchung der spezifischen Wärmen unterworfen werden; ist sie richtig, dann müsste Graphit eine geringere Abweichung vom Dulong-Petit'schen Gesetze zeigen, als amorpher Kohlenstoff bei einer und derselben niedrigen Temperatur.

Zum Schlusse soll noch kurz eines Versuches Erwähnung geschehen, der mit einer Lichtkohle ausgeführt wurde. Das spezifische Gewicht des Kohlenpulvers betrug 1·80. Muraoka fand für verschiedene Sorten von künstlicher Kohle, die für elektrisches Licht bestimmt waren, 1·55 bis 2·37. Der Widerstand der Kohlensäule schwankte bei Zimmertemperatur zwischen 0·311 und 0·320, woraus sich die entsprechenden spezifischen Widerstände zu 62·5 und 64·3 Ω ergeben. Für die festen Kohlen gibt Muraoka Werte an, die zwischen 39·1 und 55·1 gelegen sind. Die Veränderlichkeit des Widerstandes mit der Temperatur war innerhalb des Intervalles von ungefähr 90° C. so gering, dass ich nicht in der Lage bin, sie ziffer-

¹ Berthelot und Petit, *Compt. rendus*, 108, p. 1144; 1889.

mäßig auszudrücken. Doch hatte der Widerstand stets die Tendenz, in der Kältemischung abzunehmen. Da ich Verdacht schöpfte, dass die Kohle durch fremde Beimischung verunreinigt sei, prüfte ich nach beendeten Messungen das Pulver mit Rhodankalium auf Eisen und fand, dass es mehr als bloß Spuren davon enthielt. Immerhin geht aus dem Versuche hervor, dass die untersuchte Lichtkohle in ihrem Verhalten zur Stromleitung dem Graphit ungleich näher steht als dem amorphen Kohlenstoff.
