

Notizen über das Erweichen des Kohlenstoffes

Von

Julius Gmachl-Pammer

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen
Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

I. Allgemeiner Teil.

Die unmittelbare Veranlassung zur vorliegenden kleinen Mitteilung gab der von Plotnikow¹ angegebene Vorlesungsversuch über das Erweichen des Kohlenstoffes. Bei diesem Versuche schickt man einen starken elektrischen Strom durch einen Stab aus Lichtbogenkohle, der sich dann unter Anwendung mäßigen Druckes ähnlich wie eben erweichendes Glas biegen läßt.

Der Versuch, der gewiß sehr effektiv ist, erfordert, nebenbei bemerkt, für ein Stäbchen von 6 *mm* Dicke etwa 140 Ampere Stromstärke und, wenn der glühende Teil 12 *cm* lang ist, etwa 60 Volt Spannung.

Nun soll aber ein Vorlesungsversuch vor allem einwandfrei sein und man wird zugeben, daß diese Bedingung im vorliegenden Falle zunächst nicht zutrifft. In erster Linie ist Lichtbogenkohle niemals rein, sondern enthält verschiedene

¹ Phys. Z., 1918, 520; C. B., 1919, 25.

Zusätze; weiters haben bekanntlich Debye und Scherrer¹ festgestellt, daß Graphit und »amorphe« Kohle denselben Feinbau besitzen und man sollte deshalb erwarten, daß sie sich in gleicher Weise für den gedachten Versuch eignen; dies ist aber, wie noch näher ausgeführt werden soll, durchaus nicht der Fall.

Es liegen also Unstimmigkeiten vor und dies ist der Grund, weshalb ich von Herrn Prof. Emich aufgefordert wurde, den Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst einige historische Bemerkungen. Plotnikow ist bekanntlich nicht der erste gewesen, der ein derartiges Erweichungsphänomen beobachtet hat. Schon Despretz² gibt an, daß er durch Joule'sche Wärme erhitzte Kohlestäbchen S-förmig zu krümmen und durch Druck in der Längsrichtung zu verschweißen vermochte. Despretz schließt aus diesem Versuche, daß er den Kohlestab zum Schmelzen gebracht habe. Moissan³ behauptet zuerst, daß die Kohle bei gewöhnlichem Drucke aus dem festen direkt in den gasförmigen Zustand übergehe, später hält Moissan die Überführung der Kohle in die flüssige Formart nur bei sehr starken Drucken für möglich. Deutliche Biegungserscheinungen beobachtete La Rosa,⁴ welcher gleichfalls auf beginnendes Schmelzen des Kohlenstoffes schließt. Von Watts und Mendenhall,⁵ die zum erstenmal vergleichende Temperaturmessungen zu dem gedachten Zwecke anstellten, werden zwar auch Durchbiegungen konstatiert, doch glauben diese Autoren nicht an ein eigentliches Schmelzen, sondern nur an eine allmählich zunehmende Plastizität des Kohlenstoffes. Ludwig⁶ wieder hat bei seinen Experimenten stets Kohlenstoff »als eine geschmolzene Masse von reinem, weichem Graphit« erhalten.

¹ Phys. Z., 18, 301 (1917).

² Compt. rend., 29 (1849), p. 713.

³ Ann. d. Chim. et de Phys., 1896, p. 289, 306, 466.

⁴ Ann. d. Phys., 34, p. 99 (1911).

⁵ Ann. d. Phys., 35, 783—789 (1911).

⁶ Z. f. Elektroch., 8 (1902), 273.

Endlich gibt Lummer¹ an, daß es ihm gelang, amorphe Kohle sowohl wie Graphit und Diamant in verschiedenen Gasen und bei wechselnden Drucken in den leichtflüssigen Zustand überzuführen.

Durch die bisherigen Angaben und durch das in der Einleitung Gesagte erschien das Programm für meine anzustellenden Versuche im wesentlichen gegeben; einerseits mußte ich ermitteln, inwieweit Verunreinigungen des Kohlenstoffes einen Einfluß auf das Erweichen ausüben, andererseits sollte durch neue Versuche festgestellt werden, ob in bezug auf den Erweichungsvorgang ein nennenswerter Unterschied zwischen Graphit und gewöhnlicher Kohle nachweisbar ist. Die Versuche haben ergeben, daß

1. ein Einfluß der Verunreinigungen (wie zu erwarten war) besteht, indem unreine Kohlestäbe biegsamer sind als reine; dieser Einfluß ist aber nicht sehr bedeutend. Weiter wurde beobachtet, daß

2. Graphitstäbe erst bei erheblich höherer Temperatur erweichen als Lichtbogenkohle und daß endlich in Übereinstimmung damit

3. Lichtbogenkohle, welche länger geglüht worden war, entsprechend dem dadurch herbeigeführten Übergang in Graphit weit schwieriger erweicht als Kohle, die einen solchen Prozeß nicht durchgemacht hat.

Da nun nach den bereits erwähnten Untersuchungen von Debye und Scherrer² Graphit und amorphe Kohle sich in feinaulicher Hinsicht nicht unterscheiden, so ist die Erklärung für das Plotnikow'sche Phänomen zunächst in zweierlei Richtung zu suchen:

1. In dem durch Verunreinigungen der Lichtbogenkohle herabgesetzten Erweichungspunkt,

2. in der außerordentlich feinen Verteilung³ des amorphen Kohlenstoffes gegenüber dem in deutlichen Krystallen auftretenden Graphit.

¹ Die Verflüssigung der Kohle. Verlag Vieweg und Sohn, 1914.

² Phys. Z., 18, 301 (1917).

³ Fajans, B., 53, 662 (1920); siehe auch Steiger, B., 53, 666 (1920).

Ob hierdurch aber der große Unterschied zwischen Graphit und »amorphem« Kohlenstoff restlos erklärt werden kann, muß noch dahingestellt bleiben.

II. Experimenteller Teil.

A. Biegungsversuche mit Kohlestäben.

Um möglichst konstante Versuchsbedingungen zu erzielen, gelangte ein Biegeapparat in Anwendung, der in Fig. 1 *a* (Grundriß) und Fig. 1 *b* (Aufriß) dargestellt ist.

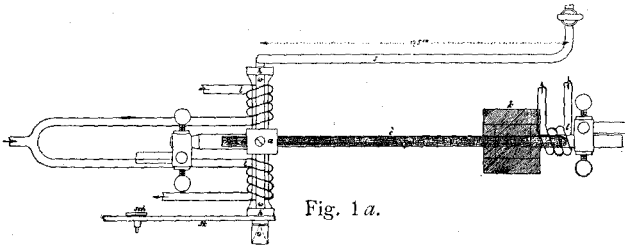


Fig. 1 *a*.

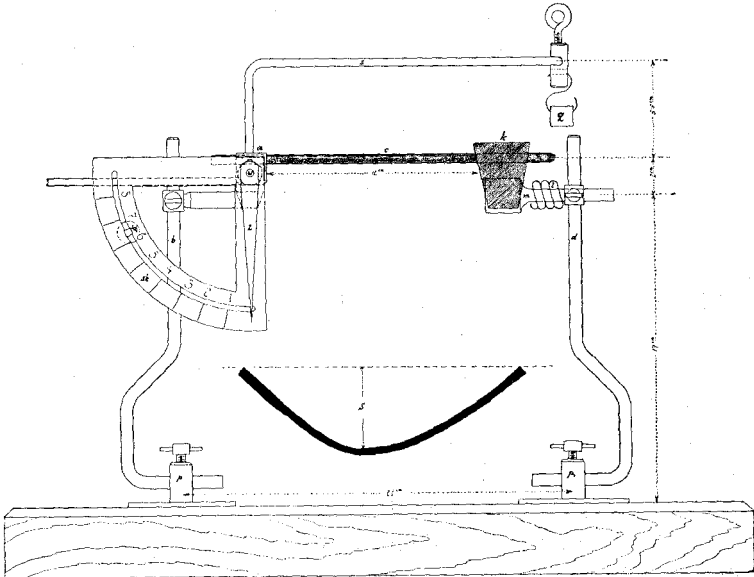


Fig. 1 *b*.

Der auf einer Seite in einen Kupferblock *a* fest eingespannte und auf der anderen Seite in einem Abstände von 12 *cm* auf einem beweglichen Kohlebacken *k* lose aufliegende

Kohlestab c bildet die zur Widerstandserhitzung nötige Verbindung zweier Kupferbügel b und d , die in die 22 cm voneinander abstehenden Polklemmen p und p_1 eines Wechselstromtransformators von 60 Volt maximaler Spannung eingeschraubt sind. Davon trägt b , wie der Fig. 1a deutlicher zu entnehmen ist, vermittels einer Klemmschraube einen U-förmigen Halter h für die Welle w , die wieder an dem einen Ende einen zweimal rechtwinklig gebogenen Stab s zur Aufnahme des Gewichtes q trägt und am anderen Ende mit einem Zeiger z in Verbindung steht, der auf einer Skala sk spielt. Der Bügel d hält in einer Höhe von 17 cm einen

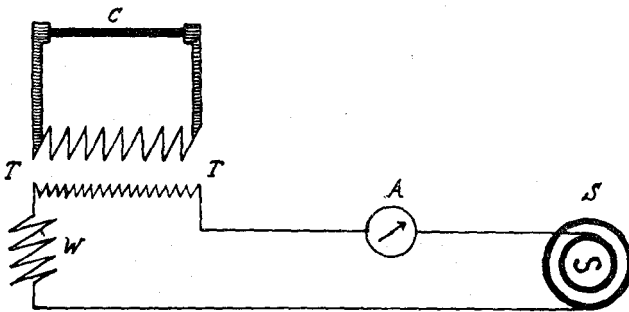


Fig. 2.

massiven Kupferstab m , der wie die Welle w mit einer Kühlschlange l umgeben ist und sich am Ende zu einer viereckigen Form verdichtet, auf der der 2 cm hohe, bewegliche Kohlebacken k sitzt, auf dem wieder der zu biegende Kohlestab c ruht.

Aus dem Schaltungsschema Fig. 2 ist ersichtlich, daß der primäre Stromkreis aus Wechselstrommaschine S , Widerstand W , Amperemeter A und dünndrahtiger Wicklung bestand, während an die sekundäre dickdrahtige Wicklung lediglich der Kohlestab angeschlossen war.

Auf diese Weise konnten Versuchsfehler eliminiert werden, die bei einem manuellen Verfahren, wie es Plotnikow bei seinem Vorlesungsversuch anwendet, unvermeidlich gewesen wären.

Zu den Untersuchungen verwendete ich die Kohlestäbe, welche von Karl Zeiß in Jena als positiver Pol für die

»Mikrobogenlampe« geliefert werden und die 17 *cm* lang und 5·97 *mm* dick sind. Sie wurden teils unmittelbar, teils nach vorangegangener Reinigung, beziehungsweise Imprägnierung benutzt.

Die Reinigung erfolgte je nach Notwendigkeit derart, daß die Kohlestäbe in einer mit Fluß- und Salzsäure gefüllten Bleieprouvette auf dem Wasserbade mehrere Stunden heiß gehalten wurden; nachdem die Stäbe dann noch eine Reihe von Tagen in der Kälte in dem Säuregemisch verweilt hatten, wurden sie gewaschen, getrocknet und im Chlorstrom ausgeglüht. Das Verunreinigen der Stäbe dagegen geschah so, daß sie der Einwirkung warmer Lösungen der betreffenden Elemente mehrere Tage ausgesetzt wurden.

Tabelle I zeigt die Reinheitsgrade der so behandelten Kohlestäbe und der später beschriebenen Siemens'schen Graphitsorten in mittleren Prozentzahlen.

Tabelle I.

Serien Nr.	Reinigungsverfahren	Aschengehalt in Prozenten	
		Kohle	Graphit ²
I	Im Lieferungszustand	3·16	0·12
II	Gereinigt in HF, HCl, H ₂ O und Cl ₂	0·09	0·02
III	Gereinigt in HF, HCl und H ₂ O	1·74	0·10
IV	Gereinigt in HCl und H ₂ O	2·37	0·11
V	Verunreinigt mit Mg, Ca, Fe	4·43	0·74
VI ¹	Gereinigt wie II und verunreinigt mit UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1·01	0·05
VII	Bei 700° geglüht	3·08	0·12

¹ Eine Verunreinigung mit UO₂(C₂H₃O₂)₂ schien infolge der besonderen Neigung des Urans zur Carbiddbildung von Interesse.

² Von Gebrüder Siemens, siehe unten.

Bei den Versuchen spannte ich die Stäbchen in die oben beschriebene Apparatur bei einer Poldistanz von 12 *cm* und einer ständigen Belastung von $q = 75$ *g* und erhitzte bis zu stets gleichen Temperaturen, zu deren Bestimmung das optische

Pyrometer von Holborn und Kurlbaum¹ diene. Mittels der Stoppuhr wurde die Erhitzungsdauer beobachtet, die stets 2 Minuten 36 Sekunden betrug. Nach dem Erkalten bestimmte ich die Länge der Strecke S — Fig. 1b —, die mir als Maß für die Durchbiegung galt. Natürlich tritt schon während dieser Zeit infolge Verbrennung eine Abnahme des Durchmessers der Kohlestäbe ein; sie beträgt indes nur 1 bis 2 *mm* und es wird damit ebensowenig der Versuch gestört wie die Vergleichbarkeit der Resultate.

Da für präparierte Kohle dasselbe Lichtabsorptionsvermögen wie für Graphit anzunehmen ist und dieses sich nur wenig mit der Temperatur ändert, waren zur Ermittlung der wahren Celsius-temperatur die gefundenen schwarzen Temperaturen um 108° zu erhöhen.²

Resultate einer größeren Anzahl von Versuchen sind in Tabelle II zusammengestellt; Kolonne 2 enthält die Stromstärken der Pyrometerlampe.

Aus diesen Versuchen folgt zweierlei:

1. Daß das Phänomen bei den aschereicheren Kohlestäben leichter eintritt als bei den ascheärmeren und
2. daß das Erweichen eine Eigenschaft der Kohle selbst ist, da es sogar noch bei dem geringen Aschengehalt von nicht einmal 0.1% (Serie II) sehr gut beobachtet wird.

Wenn man bedenkt, daß zum Beispiel ein Zusatz von 0.1% Kohlenstoff beim Eisen keinen sehr erheblichen Einfluß auf den Schmelzpunkt ausübt, so ist anzunehmen, daß der kleine Gehalt an Verunreinigungen beim Kohlenstoff auch nur einen geringen Einfluß zustande bringen wird; deshalb dürfte man berechtigt sein, das Erweichungsphänomen als eine Eigenschaft der reinen Kohle zu bezeichnen.

¹ Ann. d. Phys. (4), 10 (1903), 225.

² Dieser Absatz ist einem Briefe entnommen, den Herr Direktor Dr. L. Holborn auf eine entsprechende Anfrage an mich zu richten die Güte hatte. Ich muß Herrn Direktor Holborn auch an dieser Stelle hierfür den verbindlichsten Dank aussprechen.

Tabelle II.

Serien Nr.	Abgelesene Milliampere	Schwarze Temperatur	Temperatur in Celsius-graden	Maximale Durchbiegung in Zentimetern	Mittlere Durchbiegung in Zentimetern
I	547	1538	1646	4·77	4·50
	548	1542	1650	4·85	
	548	1542	1650	4·85	
	547	1538	1646	3·90	
II	548	1542	1650	3·08	3·26
	548	1542	1650	3·10	
	549	1546	1654	3·60	
III	548	1542	1650	3·90	3·96
	548	1542	1650	4·20	
	548	1542	1650	3·80	
IV	548	1542	1650	4·49	4·49
	548	1542	1650	4·40	
	547	1538	1646	4·50	
	548	1542	1650	4·60	
V	548	1542	1650	5·30	5·02
	548	1542	1650	4·90	
	547	1538	1646	4·88	
VI	548	1542	1650	3·72	3·72
	548	1542	1650	3·80	
	549	1546	1654	3·65	
VII	547	1538	1646	4·80	4·56
	548	1542	1650	4·90	
	548	1542	1650	4·00	

B. Biegungsversuche mit Graphit.

Obwohl schon in den Versuchen von Watts und Mendenhall auch das Erweichen von Graphitstäben bei verschiedenen Temperaturen beobachtet worden war, schien es mir zur

Ergänzung des bisher Mitgeteilten doch wünschenswert, auch einige Versuche mit Graphit auszuführen. Der Graphit wurde auf der Drehbank in die Form von Stäbchen gebracht, deren Dimensionen den oben angegebenen Lichtbogenkohlestäbchen identisch waren. Es gelangten vier Sorten von Graphit zur Anwendung:

1. Graphit von der Firma Gebrüder Siemens in Charlottenburg;¹
2. Graphit von C. Conradty, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen, Nürnberg;
3. Graphit unbekannter Herkunft (Sammlungspräparat);
4. Graphit vom Hohen Tauern bei Trieben, Mitter'scher Bergbau.

Die Stäbchen blieben beim Erhitzen in dem oben beschriebenen Apparat bei der Temperatur von 1650° gerade. Erst als die Temperatur um etwa 800°, nämlich auf 2400 bis 2500² gesteigert wurde, trat eine mäßige Durchbiegung ein; sie war aber viel geringer wie bei den Kohlestäben und betrug bloß 10 bis 15 *mm* gegenüber den oben angegebenen 30 bis 50 *mm*. Somit haben diese Versuche die Beobachtungen von Watts und Mendenhall vollinhaltlich bestätigt.³

Da sich amorphe Kohle bekanntlich in der Hitze in Graphit verwandelt, so wurden Kohlestäbchen — die schon zu Krümmungsversuchen gedient hatten — noch eine Zeitlang kräftig ausgeglüht. Um in diesem Falle das Durchbrennen des Stäbchens zu verhindern, benutzte ich eine

¹ Der Firma Gebrüder Siemens Charlottenburg sei für die liebenswürdige Überlassung der außerordentlich reinen Graphitstäbchen auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgedrückt. F. Emich.

² Es wurden am Holborn-Kurlbaum'schen Pyrometer ein Lampenstrom von 742 und 762 Milliampere abgelesen.

³ Man wird vielleicht fragen, warum diese Versuche überhaupt angestellt worden sind, da doch die von Watts und Mendenhall schon vorlagen. Darauf möchte ich bemerken, daß die genannten Autoren über die Art der Temperaturmessung nichts Näheres mitteilen, daß mir eine Wiederholung der Versuche wegen ihrer Wichtigkeit notwendig schien und daß Watts und Mendenhall auch keine Experimente über den Einfluß von Verunreinigungen anstellten.

Anordnung, bei der das Erhitzen im Stickstoffstrom ausgeführt wurde. Der Versuch wurde so vorgenommen, daß ich die Enden eines U-förmig gebogenen Kohlestäbchens von zirka 4 mm Durchmesser in Näpfchen steckte, die des besseren Kontaktes halber mit Zinn ausgefüllt und an massive Kupferbänder angenietet waren, die wiederum mit den Polklemmen des Wechselstromtransformators in Verbindung standen. Darüber war eine mit einem Gaszuleitungsrohre versehene Glasglocke gestülpt, in die während der Erhitzung (mit Schwefelsäure getrockneter) Stickstoff geleitet wurde. Die Temperaturen, die sich bei meinen Versuchen zwischen den Grenzen 1930 bis 2050° C. hielten, wurden wieder mittels des optischen Pyrometers bestimmt. Um die Absorption von Licht durch die Glasglocke auszuschalten, visierte ich das Kohlestäbchen schräg von unten an.

Diese geglühten Stäbchen zeigten bei 1650° keine Durchbiegung mehr und erwiesen sich sowohl bei mikroskopischer Prüfung wie bei der Untersuchung nach Staudenmaier¹ als Graphit.

Hier darf auch noch betont werden, daß beim Plotnikowschen Versuch der Kohlenstab nur im Anfang leicht biegsam ist, während er nach längerem Erhitzen, offenbar infolge Graphitierung, ziemlich starr erscheint.

Übrigens konnte die Graphitbildung beschleunigt werden, wenn ich die Stäbchen entsprechend der in der Technik allgemein üblichen Weise vorher mit einer Aluminiumlösung verunreinigte.

¹ B., 32, 2824 (1899).