

Ein Beitrag zur Erkenntnis der Bestandteile des Leclanché-
Elements II.

Die Rolle des Rußes

Von

Z. HERRMANN

(Nach Versuchen von E. HAHN)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag. Vorstand: Prof. G. F. HÜTTIG

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 13. 12. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938)

In einer früheren Arbeit¹ über Bestandteile der Leclanché-Batterie haben wir uns mit den Eigenschaften des Braunsteins befaßt; in der vorliegenden Abhandlung soll der Versuch unternommen werden, die Rolle des Rußes in der Depolarisator-mischung in Abhängigkeit von seinen strukturellen Eigenschaften zu deuten.

Der Depolarisator im Trockenelement enthält gewöhnlich außer den für die energieliefernde Reaktion notwendigen Bestandteilen wie Braunstein, Elektrolyt und Graphit, der den leitenden Kontakt des Braunsteins mit der Kohle vermittelt, als Beimischung auch Ruß. Die Wirkungsweise dieses Zusatzes wird verschiedentlich erklärt. Nach K. ARNDT² hat der Rußzusatz den Hauptzweck, die Puppenmasse porös zu machen und durch seine wasserabstoßende Wirkung die Poren offen zu halten. Der Ruß soll infolge seines hohen Sorptionsvermögens für Gase, viel Wasserstoff und Ammoniak aufnehmen und auf diese Weise die polarisierende Wirkung der Entladungsprodukte verhindern. Eine andere Ansicht schreibt ihm katalytische Fähigkeiten zu, indem die Verbrennung von Wasserstoff beschleunigt wird. Schließlich wird auch angenommen, daß der Ruß viel adsorbierten Sauerstoff in die Depolarisationsmasse mitbringt. Die allgemeine Anschauung geht dahin, daß durch den Rußzusatz die Leistungsfähigkeit des Elementes größer, seine Lebensdauer jedoch kleiner wird. Eine Steigerung der Leitfähigkeit der Puppe dürfte kaum erfolgen.

¹ Z. HERRMANN u. CH. SLONIM, Beitrag zur Erkenntnis der Bestandteile des Leclanché-Elements I. Mh. Chem. **70** (1937) 84—103, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 84—103.

² K. ARNDT, Tech. Elektrochem. 1929.

Alle folgenden Versuche wurden in einem Glasgefäß, das 400 cm^3 einer 20% igen Ammonchloridlösung, also praktisch unendliches Elektrolytbad, enthielt, durchgeführt. Das ganze Element wurde ca. 25 Minuten vor Beginn der Entladung zusammengesetzt, um ein Aufsaugen des Elektrolyten in der Puppe zu ermöglichen.

Das Gewicht der Depolarisatormischung beträgt bei allen Versuchen 6 g. Die Mischung wurde, falls ein Vermahlen nicht vorgezogen wurde, 10 Minuten gut verrieben, innerhalb welcher Zeit die Masse ein homogenes Aussehen erhielt. Vor dem Zusammenpressen wurde die Depolarisatormasse mit 1 cm^3 einer 20% igen Ammonchloridlösung befeuchtet.

Wir wollen zuerst die Ergebnisse einiger Versuche mitteilen, die die spezifischen Eigenschaften des Rußes am besten zu beleuchten geeignet scheinen.

Als erster sei folgender Versuch beschrieben: Es wurde eine Puppe, bestehend aus 75% Braunstein und 25% Ruß unter Beibehaltung der üblichen Entladungsbedingungen (aber bei 10 Ohm) ununterbrochen entladen; die Puppe enthielt also keinen Graphit, der vollständig durch Ruß ersetzt wurde.

Ruß (Durex Extra)

Verlauf der Entladung:

Min.	m. Amp.	innerer Widerstand der Puppe:	
0	108	3 Ohm	Klemmenspannung 1'51 V
5	80	3'6 "	Entladung bis 0'6 V
10	73		Ausnützung des Braunsteins 8'64 %
25	63		
55	51	6 Ohm	
108	42		
122	40	8'7 "	

Aus diesem Versuch können wir in erster Linie zwei Schlüsse ziehen: Der Widerstand der Puppe, der sonst etwa 0'3—0'8 Ohm beträgt, zeigt schon am Anfang einen Wert von 3 Ohm, steigt rapid und zeigt am Schluß einen Wert von 8'7 Ohm. Der anfänglich hohe Widerstand ist durch die bekanntlich schlechte Leitfähigkeit des Rußes verursacht, der weitere Anstieg bei der Entladung zeigt uns aber, daß schon durch die Entstehung von geringen Mengen an Reaktionsprodukten eine Lockerung des Kontaktes (Braunstein-Ruß oder Braunstein-Ruß-Kohle) zustandekommt. Die Kontaktlockerung muß als einzige Ursache des Wachsens des inneren Widerstandes angenommen werden, denn die Polarisierungseffekte, Salzabscheidung und andere Ursachen, die

sonst für das Ansteigen des inneren Widerstandes verantwortlich gemacht werden, kommen bei der im Gesamtverlauf des Versuches durchgegangenen Strommenge kaum in Betracht. Schon beim Pressen der Puppe zeigte es sich, daß Braunstein und Ruß nicht so gut aneinander haften, und es gelang immer schwer, eine gute Puppe herzustellen.

Stehen die obigen Betrachtungen mit den tatsächlichen Verhältnissen in Einklang, so wäre zu erwarten, daß eine Puppe, dargestellt aus Braunstein und Graphit, einen ähnlichen Verlauf zeigen wird, falls der verwendete Graphit durch Vermahlung eine weitgehende Verkleinerung und Aufrauung der Basisflächen erlangt.

Es soll daher an dieser Stelle folgender Versuch beschrieben werden: Eine Puppe aus 75 % Braunstein und 25 % Graphit wurde unter Einhaltung der üblichen Bedingungen entladen. Die verwendete Depolarisatormischung wurde aber vorher 168 Stunden in einer Achatmühle vermahlen.

Verlauf der Entladung:

Min	m. Amp	innerer Widerstand der Puppe:	
0	99	2'6 Ohm	Klemmenspannung 1'3 V
5	91	2'6 "	Entladung bis 0'6 V
15	85	2'7 "	
30	79	2'9 "	Ausnützung 58'7 %
50	75		
80	69	3'2 "	
140	62		
465	50	6'6 "	
705	45	6'6 "	

Dieser Versuch zeigt, daß durch das längerdauernde Vermahlen der Depolarisatormischung der Graphit gewisse Änderungen erleidet, wodurch sein Verhalten bei der Entladung sich dem des Rußes nähert. Es treten sowohl der hohe Anfangswiderstand, als auch die Zunahme desselben während der Entladung, beides Momente, die für Ruß so charakteristisch sind, auch beim mechanisch sehr weitgehend beanspruchten Graphit auf.

Die beiden eben beschriebenen Versuche zeigen zwar noch keinen identischen Verlauf, d. h. auch durch die 168 Stunden dauernde Vermahlung ist der Graphit nicht vollständig in „Ruß“ verwandelt worden, qualitativ sind aber am Verhalten des behandelten Graphits die entsprechenden Änderungen deutlich nachzuweisen.

Eine ähnliche Puppe, dargestellt aus Braunstein und Graphit (nicht zermahlen), zeigt am Anfang einen Widerstand von 0'40 Ohm, der am Schluß auf einen Wert von nur 0'8 Ohm steigt.

Zeigen die eben beschriebenen Versuche, daß Ruß, sowie weitgehend vermahlener Graphit, der sich in seinen Eigenschaften dem Ruß nähert, für die Trockenbatterie in den angeführten Verhältnissen verwendet, keine Vorteile bieten, so steht aber zweifellos fest, daß bei anderen Mischungsverhältnissen von Braunstein-Graphit-Ruß eine Beimischung von Ruß vorteilhaft ist. So ist z. B. eine Zugabe von 10—30 % Ruß zu der Braunstein-Graphit-Mischung sehr günstig. Aber auch in diesem Falle läßt sich der Ruß durch entsprechend behandelten Graphit ersetzen. Wird z. B. die Mischung Braunstein-Graphit nicht 168, sondern nur 24 Stunden vermahlen, so zeigt die Entladung einen Verlauf, der dem Entladungsverlauf einer Puppe mit 10 % Ruß ähnlich ist. Das besagt, daß während einer 24stündigen Vermahlung der Graphit in derselben Richtung, aber entsprechend weniger, verändert wurde.

Folgende zwei Versuche seien zur Illustration herangeführt:

Entladungsverlauf (Braunstein-Graphit 10 % Ruß)

Min.	m. Amp.	innerer Widerstand	
0	124	0'5 Ohm	Klemmenspannung 1'41 V
610	65	0'8 „	Entladung bis 0'6 V
815	58	1'1 „	Ausnützung 88 %

Entladungsverlauf (Braunstein-Graphit, 24 Stunden gemahlen)

Min.	m. Amp.	innerer Widerstand	
0	125	0'5 Ohm	Klemmenspannung 1'41 V
653	67	0'8 „	Entladung bis 0'6 V
840	55	1'1 „	Ausnützung 89 %

Diese Versuche zeigen, daß ein 10 % iger Rußzusatz die Ausnützung des Braunsteins bei der Entladung sehr beeinflusst, derselbe Effekt wird aber auch durch eine 24stündige Vermahlung der Depolarisatormischung erzielt. Die günstige Wirkung des Rußzusatzes muß also in seiner Struktur zu suchen sein, und zwar in denjenigen Aufbauelementen, die dem Ruß natureigen sind und die der Graphit durch Vermahlen erhalten kann. Wir werden weiter unten die mit Hilfe von Elektronen- und Röntgenstrahlen erforschte Struktur des Graphits und Rußes analysieren und diejenigen maßgebenden gemeinsamen Faktoren herauszusuchen trachten, die für die genannte günstige Wirkung verantwortlich gemacht werden könnten.

Bevor wir das tun, sollen aber noch einige Versuche beschrieben werden, die die Wirkung einiger Ruß-Sorten und verschiedener Mengenverhältnisse in der Puppe beleuchten. Zur Verwendung gelangten Acetylenruß, hochabsorptionsfähige Gummiruße und Tierkohlen.

10 % iger Zusatz von Tierkohle

Min.	m. Amp.	
0	115	Klemmenspannung 1'44 V
5	97	Entladung bis 0'6 V
90	74	Ausnützung 54 %
520	50	

20 % iger Zusatz von Tierkohle

Min.	m. Amp.	
0	115	Klemmenspannung 1'43 V
5	100	Entladung bis 0'6 V
95	77	Ausnützung 60 %
552	55	

5 % iger Zusatz v. Acethylenruß

Min.	m. Amp.	
0	130	Klemmenspannung 1'46 V
5	111	Entladung bis 0'6 V
20	100	Ausnützung 70 %
70	89	
146	80	
247	74	
731	45	

Zusatz von 5 % Gummiruß
(Durex extra)

Min.	m. Amp.	
0	115	Klemmenspannung 1'45 V
5	90	Entladung bis 0'6 V
25	92	Ausnützung 56 %
120	78	
330	66	
579	52	

10 % iger Zusatz v. Acethylenruß

Min.	m. Amp.	
0	140	Klemmenspannung 1'52 V
5	115	Entladung bis 0'6 V
65	90	Ausnützung 78 %
223	78	
634	59	
704	56	

Zusatz von 10 % Gummiruß

Min.	m. Amp.	
0	132	Klemmenspannung 1'49 V
5	108	Entladung bis 0'6 V
25	96	Ausnützung 70 %
128	84	
251	68	
629	60	

20 % iger Zusatz v. Acethylenruß

Min.	m. Amp.	
0	118	Klemmenspannung 1'48 V
5	99	Entladung bis 0'6 V
20	89	Ausnützung 88 %
115	74	
185	70	
385	65	
639	59	
794	55	

Zusatz von 20 % Gummiruß

Min.	m. Amp.	
0	120	Klemmenspannung 1'45 V
5	118	Entladung bis 0'6 V
25	96	Ausnützung 73 %
224	76	
452	65	
534	60	

Das Ergebnis der angeführten Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß Tierkohle als Zusatz zu der Depolarisatormischung am wenigsten geeignet ist, die beste Wirkung erzielt man durch einen Zusatz von Acethylenruß, während der hoch-

aktive, absorptionsfähige Gummiruß eine Mittelstelle zwischen den beiden ersten einnimmt.

Folgende Versuche sollen die Frage klären, inwieweit der Rußzusatz sich als Sauerstoffüberträger während der Entladung betätigt. Die Entladungen wurden einmal in einer Kohlensäureatmosphäre und dann als Parallelversuch eine ähnliche Entladung an der Luft vorgenommen.

Die Entladung wurde so durchgeführt, daß das Element auf eine plane Glasplatte gestellt und eine gasdicht sitzende Glasglocke darübergerlegt wurde. Durch eine am oberen Teil der Glocke befindliche Öffnung wurde Kohlensäure eingeführt. Die Ableitungsdrähte des Elements führten gleichfalls durch die obere Öffnung nach außen. Vor Beginn der Entladung wurde 30 Minuten lang ein kräftiger Kohlensäurestrom hindurchgeleitet.

Vergleichsversuch	unter Kohlensäure	
Ausnützung 70 %	5 % Ruß	Ausnützung 68 %
Ausnützung 76 %	10 % Ruß	Ausnützung 75 %
Ausnützung 86 %	20 % Ruß	Ausnützung 84 %

Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß eine sauerstoffübertragende Wirkung des Rußes unter den Versuchsbedingungen, bei denen sich sonst der Ruß in vorteilhafter Weise auswirkt, nicht in Frage kommt.

In diesem Zusammenhang wäre aber auch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß der Ruß von vornherein eine bestimmte adsorptiv gebundene Sauerstoffmenge in die Depolarisatormasse mit hineinbringt, die sich bei der Entladung geltend macht. Diese Annahme wurde auf zweierlei Weise durch Versuche in negativem Sinne entschieden. Es wurde eine Puppe aus 1'5 g Graphit und 4'5 g Ruß hergestellt und wie üblich entladen. Dieses Element zeigte eine Anfangsspannung von 1'27 V, die nach 6 Minuten auf 0'6 V fiel. Andererseits wurde im Tensieudiometer die durch Ruß adsorbierte Gasmenge durch Erhitzen im Vakuum festgestellt. Die absorbierte Gasmenge war so klein, daß von irgendeiner Wirkung bei der Entladung keine Rede sein kann.

Wir kehren jetzt zu der eingangs erwähnten, uns interessierenden Frage über die Rolle des Rußes und seine Wirkungsart in der Depolarisatormischung zurück. Wir glauben, experimentell bewiesen zu haben, daß die Erhöhung der Kapazität durch einen Rußzusatz nicht auf die Erhöhung der Menge des disponiblen Sauerstoffes zurückzuführen ist. Wir wollen nun die anderen Erklärungen betrachten, nach denen der Ruß entweder die Puppe

porös macht oder wegen seines hohen Adsorptionsvermögens, Wasserstoff und Ammoniak adsorbiert und somit die depolarisierende Wirkung der Entladungsprodukte aufhebt oder schließlich die Verbrennung von Wasserstoff katalytisch beschleunigen soll. Alle diese Betätigungsmöglichkeiten des Rußes in der Puppe sind experimentell nicht bewiesen worden, es sind nur die bekannten Eigenschaften des Rußes als Erklärung herangezogen worden. Es liegen aber andererseits keine Versuche vor, die die obigen Annahmen direkt widerlegen könnten. Eine eingehende Diskussion würde uns vielleicht um einen Schritt in dieser Richtung näherbringen. Der Ruß soll wegen seiner wasserabstoßenden Wirkung die Poren offenhalten. Sollen aber die Poren offen bleiben, so bleibt man im Unklaren darüber, wohin das während der Reaktion gebildete Wasser verschwindet. Der einzige Raum, der dem entstehenden Wasser in der Puppe zur Verfügung steht, sind ja nur die Poren; die Poren können ev. zum Teil offen bleiben, falls das Wasser durch einen Stoff an seiner Oberfläche komprimiert würde, der Ruß soll es aber nicht tun, da er doch das Wasser abstoßt. Weist man dem sich bildenden Wasser den Raum zu, der ev. der Volumsverkleinerung $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ entspricht (falls dies überhaupt mit einer Volumsverkleinerung verbunden ist), so ist auch nicht einzusehen, warum die bereits vorhandenen Poren in der Durchlässigkeit wichtiger sein sollten, als die sich ev. neubildenden Poren. Falls man schon von der Porosität der Puppe spricht, so wird man eher geneigt sein anzunehmen, daß die durch die Rußzugabe von vornherein bedingte Porosität sich günstig bemerkbar macht. Diese Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen. Der Ruß macht ja die Puppe etwas voluminöser, das Porennetz ist somit ausgiebiger und dieser Umstand wird sich sicherlich in vorteilhafter Weise auswirken. Aus unseren oben beschriebenen Versuchen läßt sich aber eine wichtige Konsequenz ziehen: Die verschiedenen Ruß-Sorten verhalten sich in der Puppe verschieden. Diese Erscheinung wäre an sich nicht überraschend, aber die Versuche bringen insofern etwas Unerwartetes, als die Güte des Rußes in der Reihenfolge Tierkohle—Gummiruß—Acetylenruß ansteigt. Würde es sich um die Porosität handeln, so müßte der hochaktive, absorptionsfähige Gummiruß nicht neben der Tierkohle stehen, sondern das andere Extrem von der Tierkohle bilden. Während ein 10% iger Zusatz von Tierkohle eine 54% ige Ausnützung gibt, gibt eine 10% ige Zugabe von Gummiruß eine 70% ige und eine 10% ige Zugabe von Ace-

thylenruß eine 76% ige Ausnützung. Es scheint somit, daß die Erhöhung der Kapazität durch den Rußzusatz zumindest nicht ausschließlich auf die größere Porosität zurückzuführen ist und daß sich noch ein anderer Faktor in stärkerem Maße geltend macht. Dieselbe Überlegung gilt auch für die Annahme, daß der Ruß die Entladungsprodukte wie Wasserstoff und Ammoniak absorbiert und die polarisierende Wirkung aufhebt, denn auch dann müßte der hochaktive, stark absorbierende Gummiruß viel stärker als der Acethylenruß wirken. Dasselbe läßt sich wieder gegen die Annahme der katalytischen Wirksamkeit des Rußes einwenden. Wenn man auch in allen diesen Fällen den genannten Eigenschaften des Rußes ihre Wirksamkeit in der Puppe nicht abspricht, so scheint noch ein anderer Effekt von größerer Bedeutung ausschlaggebend zu sein.

Wir wollen uns nun über die Struktur des Rußes klar werden, um die damit ursächlich zusammenhängende Wirkungsweise aufklären zu können. Unsere derzeitigen Kenntnisse der Struktur der Graphite und Ruße, gewonnen durch Untersuchungen mit Röntgen- und Kathodenstrahlen, gehen dahin, daß den verschiedenen Kohlenstoffarten eine gemeinsame Struktur zukommt. Die Interferenzbilder sowohl bei den Röntgen- wie bei den Elektronenstrahlenaufnahmen lassen sich mit Hilfe einer orthohexagonalen Zelle ($a=4.25 \text{ \AA}$, $b=2.46 \text{ \AA}$, $c=6.79 \text{ \AA}$) deuten. Der Hauptunterschied besteht in der verschiedenen Kristallitgröße,

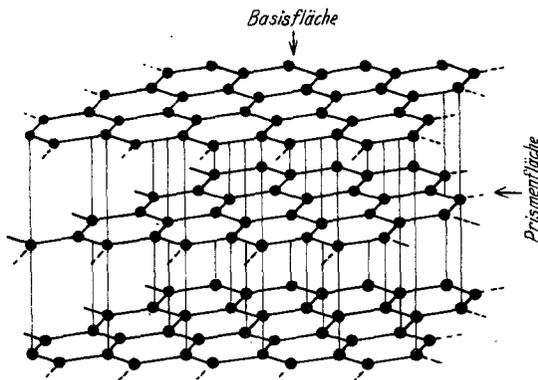


Fig. 1.

die zwischen 1000 \AA bei grobkristallinen Naturgraphiten und etwa 50 \AA bei feinkristallinen Rußen variiert. Bei den grobkristallinen ergaben sich scharfe, bei den feinkristallinen Graphiten und Rußen stark verbreiterte Elektroneninterferenzen. Es ergab sich weiter,

daß die Interferenz 001, die dem Identitätsabstand der einzelnen Kohlenstoffschichten entspricht, bei den grobkristallinen Graphiten wie z. B. Passauer und Ceylongraphit im Kathodenstrahlenbild überhaupt nicht vorkommt, während Interferenzen, die den oberen hkl und hkl ähnliche Intensitäten zeigen wie die der Röntgenbilder. Die Interferenzen der Basisebene mit den Indices (001) entsprechen Netzebenen, die die Kohlenstoffsechsecke enthalten und denen auf Grund des genannten Befundes besondere strukturelle und räumliche Eigenschaften zuzuschreiben sind (Fig. 1). Das Verschwinden dieser Basisflächeninterferenzen läßt schließen, daß ihre Oberflächenbeschaffenheit grundsätzlich von den dazu senkrechten Prismenflächen $hk0$ und den Flächen hkl (l nicht zu groß gegen h und k) verschieden ist.

Für das Auftreten von Elektroneninterferenzbildern ist der Rauigkeitsgrad der Oberflächenschichten maßgebend. An elektronenoptisch glatten Flächen können scharfe Interferenzen sich nicht ausbilden. TRENDELENBURG³ erklärt diese Tatsache an Hand einer schematischen Skizze (Fig. 2) folgendermaßen: Bei streifen-

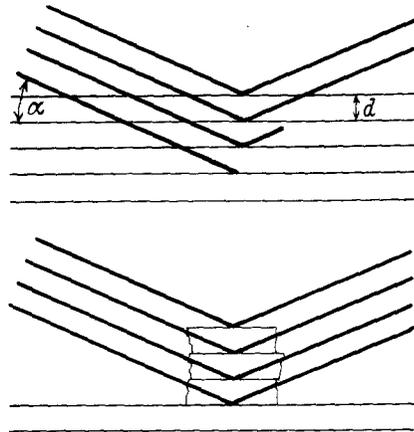


Fig. 2.

$$L = \frac{2d}{\sin \alpha}$$

Bei grobkristallinen Graphiten ist $d = 3,395$ und $\sin \alpha \approx 0,01$, daher wird $L \approx 800 \text{ \AA}$. Scharfe Interferenzbilder, wie sie an einer größeren Anzahl gleichmäßig beteiligter Netzebenen erhalten werden, können in diesem Falle wegen der geringen Eindringungstiefe der Elektronenstrahlen nicht entstehen, da nur die allerobersten Schichten zur Bildung der Interferenz beitragen.

³ F. TRENDELENBURG, Anwendung der Röntgen- und Elektronenstrahlen. Bd. 4, Jg. 1934.

Bei rauher Beschaffenheit der Oberfläche dagegen ergeben sich andere Interferenzverhältnisse. Ist die Oberfläche in der Richtung des Strahls soweit unregelmäßig, daß die Eindringungstiefe nicht geschwächt wird, so ist die Möglichkeit der Bildung scharfer Interferenzen gegeben.

Das Verschwinden der 001 Interferenzen bei den grobkristallinen Graphiten kommt danach dadurch zustande, daß diese Ebenenscharen elektronenoptisch glatt sind, die dazu senkrechten

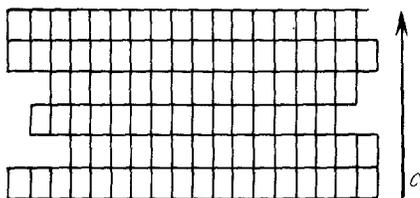


Fig. 3.

Prismenflächen rau. Die Skizze 3 stellt einen Schnitt durch Graphitkristallite parallel zur *c*-Achse dar. Ruße und feinkristalline Graphite, bei denen die Kristallitgröße nur sehr geringe Dimension erreicht, geben Röntgen-

und Elektronenbeugungsauf-

nahmen, deren Interferenzbilder ähnliche, relative Intensität zeigen, da die Schwächung der Elektronenstrahlen sehr gering ist.

TRENDELENBURG⁴ konnte bei Rußen und feinkristallinen Graphiten, wie Kanada- und Tunguskigraphit, die Interferenzbilder der Basisebenen 001 feststellen. Übersteigt die Kristallitgröße 100 Å, so beginnen die 001 Interferenzen zu verschwinden. Diesen Ausführungen nach ist bei feinkristallinen Graphiten und Rußen die Oberflächenrauigkeit sowohl der Prismen-, wie auch der Basisflächen erwiesen.

Wir wollen nun diese Erkenntnisse bei der Klärung der Rolle des Rußes in der Depolarisatormischung anzuwenden versuchen. Nach den Untersuchungen von KELLER⁵ ist bekannt, daß der Braunstein sich nur dann elektromotorisch betätigen kann, wenn er in unmittelbarem Kontakt mit der Kohle steht. Dieser Kontakt wird durch den leitenden Graphit bewerkstelligt. Die Vermischung des pulverisierten Braunsteins mit dem Graphit und das Zusammenpressen an die Kohle bezweckt die Ausbildung eines leitenden Graphitnetzes. Jedes Braunsteinteilchen, welches keinen Kontakt mit diesem Graphitnetz hat, bleibt bei der Entladung unwirksam; aber auch Braunsteinteilchen, die mit einem anliegenden Graphitteilchen Kontakt haben, bleiben unwirksam,

⁴ F. TRENDELENBURG, I. c.

⁵ A. KELLER, Z. Elektrochem. 37 (1931) 342.

falls das Graphitteilchen nicht mit dem Graphitnetz, somit mit der Kohle in Kontakt steht. Es ist unwahrscheinlich, daß beim Vermischen der Depolarisatormasse der diesbezügliche höchste Effekt erreicht wird. Es werden sich sicherlich in der Puppe Braunsteinteilchen vorfinden, die ein Konglomerat bilden, ohne daß Graphitteilchen den nötigen Kontakt verschaffen. Andererseits wird auch der Graphit nicht ideal als Einzelteilchen unter dem Braunstein verteilt sein und gleichzeitig ein ununterbrochenes Netz bilden.

Beide diese Momente verkleinern die an der Reaktion teilnehmende Menge Braunstein und bewirken somit eine Verringerung der Kapazität der Puppe. Werden aber dem Braunstein-Graphit-System ca. 5% (wie es in der Praxis üblich ist), Ruß zugemischt, so bewirkt die große Anzahl der Rußteilchen (deren Zahl die Anzahl der Graphitteilchen sogar übersteigt), eine bessere Verteilung des Braunsteins im Graphit-Ruß-System. Es wird dadurch erreicht, daß die Zahl der kontaktlosen Braunsteinteilchen stark vermindert wird, indem vielen solchen Teilchen, denen der direkte Kontakt mit dem Graphitnetz fehlt, dieser nun durch ein Rußteilchen vermittelt wird. Ebenso wird die Zahl der Graphitteilchen, die ohne Kontakt mit Graphitnetz-Kohle bleiben, durch die Rußvermittlung verringert. Die Rauigkeit der Rußoberfläche macht sich bei dem genannten Effekt in weitgehendem Maße geltend, da die hervorspringenden Spitzen und Streifen auch dort Kontakt vermitteln, wo eine absolut ebene Oberfläche es nicht tun würde. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, erscheint auch die oben festgestellte Tatsache verständlich, daß Ruß von mittlerer Teilchengröße sich am besten bewährt.

An dieser Stelle sei auch dem Vorstand des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, Herrn Prof. G. F. HÜTTIG, für sein jederzeit erwiesenes Entgegenkommen unser herzlichster Dank ausgesprochen.