

Die schlimmsten Notjahre waren 1916—1919, vor allem 1917 und 1918. Wir sehen aus der Zusammenstellung, daß während dieser Zeit der Anteil des gehärteten Fettes an der Margarine ein Fünftel bis sogar zu einem Drittel der Gesamtmenge betragen hat. Nun war aber die Sachlage nicht einfach so, daß man aus einem guten Öl, etwa einem ohnehin schon als Speiseöl dienenden Baumwollensaftöl, ein gutes und genießbares Hartfett erzeugen konnte. Solche Öle hatten wir im Kriege nur sehr wenige, für Härtungszwecke jedenfalls gar keine. Hätten wir sie gehabt, so hätten wir unsern Fethunger zur Not viel einfacher mit den Ölen direkt, ohne sie erst zu härtten, stillen können, wie der Italiener vielfach Öl zur Speisebereitung benutzt, wo unsere Hausfrauen Fett zu gebrauchen gewohnt sind. Wir hatten im Kriege nur solche Öle für die Härtung, die wir an und für sich zur Ernährung wegen ihres Geruchs und Geschmacks nicht gebrauchen konnten. Ich nenne vor allen Dingen Tran, dann Leinöl, welches wir aus den von uns besetzten östlichen Gebieten erhielten, Getreidekeimöl, sehr schlechtes Rüböl und aus Rumänien fast schwarzes Rapskuchenöl, das ist der letzte Rest des in den Ölkuchen beim Pressen zurückbleibenden Öles, der noch durch Benzinextraktion herausgeholt wurde — alles Öle, die sonst für alles mögliche, nur nicht für Nahrungszwecke verwendbar erscheinen.

Da nun bekanntlich durch die Härtung der eigentümliche unangenehme Geruch und Geschmack der Öle so vollständig verändert wird, daß die erzeugten Fette nicht das geringste mehr von ihrem Ursprung verraten und infolgedessen als Speisefette brauchbar werden, wurde es auf diesem Wege möglich, die genannten Öle für unsere Ernährung heranzuziehen und den doch recht geringen vorhandenen Vorrat an Nahrungsfetten bis um die Hälfte (im Jahre 1918) zu vermehren — ein recht beachtenswerter Beitrag zum Durchhalten in dem uns aufgezwungenen Kriege!

Gehärteter Tran als Speisefett ist aber nicht nur als eine Kriegsercheinung anzusehen; er ist vielmehr durchaus imstande, eine tadellose Margarine zu ergeben. Das zeigt uns Dänemark, das schon vor dem Kriege, im Jahre 1914, 3,4 Millionen kg gehärteten Waltran eingeführt und auf Margarine verarbeitet hat<sup>1)</sup>. Es wird uns ausdrücklich versichert, daß sich der gehärtete Waltran ausgezeichnet zur Herstellung einer wohlgeschmeckenden und dauerhaften Margarine eignet.

Lebhaft beklagt wird die kräftige Entwicklung der Härtungsindustrie jedenfalls von den Walfischen und anderen Seetieren; denn diese sehen sich durch die Fanggesellschaften, die zugleich mit der Fetthärtung einen außerordentlichen Aufschwung genommen haben, ernstlich in ihrem Dasein bedroht. Im Norden ist dieses Seewild schon fast ausgerottet; auf der südlichen Hälfte unseres Erdalls, wo jetzt die Hauptfangplätze liegen, wird dies auch in absehbarer Zeit der Fall sein, wenn nicht eine kraftvoll internationale Gesetzgebung eingreift. Aber selbst dann ist eine starke Verminderung der Tranerzeugung zu erwarten, und die Fetthärtung wird je länger je mehr auf Pflanzenöle angewiesen sein. Für diese aber, die uns von der Natur in weit reicherem Maße geboten werden als die festen Fette, eröffnet sich in der Härtung ein neues Absatzgebiet; denn sie können durch die Härtung in die viel wertvollere und höher geschätzte feste und halbfeste Form übergeführt werden und dadurch den Weltvorrat an Nahrungsfetten vergrößern. Es ist also zu erwarten, daß der Ölanbau eine Belebung erfährt; und aus den Zeitungsnachrichten über die Gründung neuer Anbaugesellschaften zu schließen, ist das auch schon der Fall. Ob es vorteilhaft sein wird, in unserem Vaterlande jetzt Ölsaaten an Stelle anderer Nahrungsmittel anzubauen, ist ein landwirtschaftliches Rechenexample, dessen Beurteilung sich dem Chemiker entzieht. Auf alle Fälle aber würde es eine dankbare Aufgabe für die angewandte Botanik sein, den Ölertrag der heimischen Saaten durch Züchtung zu steigern. Ein Beispiel, daß derartiges möglich ist, bietet uns die Zuckerribe, bei welcher es durch geeignete Züchtung gelungen ist, den Zuckerertrag auf das Zehnfache zu bringen.

Wie weit wir von der Entwicklungsgrenze noch entfernt sind, an der die Rentabilität der Härtung aufhört, ist schwer zu sagen. In Amerika scheint eine solche zur Zeit erreicht zu sein; denn mein amerikanischer Gewährsmann, der als einer der besten Kenner der Härtungsindustrie der Vereinigten Staaten gilt, schreibt darüber wie folgt:

„Seit dem Jahre 1918 ist es nicht sehr profitabel gewesen, Öle zu härtten, weder für Speisezwecke noch für die Seifenerzeugung. Als Grund dafür möchte ich die Tatsache erwähnen, daß die Härtung eine so einfache und leicht verständliche Sache geworden ist, daß der Preis von Öl zu einer solchen Höhe gestiegen ist, daß nur nominale Herstellungskosten berechnet werden dürfen, um im Preise mit den natürlichen harten Fettten konkurrieren zu können, für welche die gehärteten Öle substituiert werden. Von den genannten 14 Fabriken sind die letzten drei seit 1918 außer Betrieb. Sie arbeiteten in Lohn und konnten keine gewinnbringende Beschäftigung finden, trotzdem die beiden elektrischen Anlagen in Niagara Falls wegen ihrer billigen elektrischen Kraft in einer ausgezeichneten Lage waren, um mit sehr geringen Kosten härtten zu können.“

Diese amerikanische Schilderung braucht uns aber nicht zu schrecken, und es ist kein Grund, warum wir den augenblicklichen Zustand als einen dauernden ansehen sollten; denn wir erkennen in der amerikanischen Zahlenreihe ein erfreuliches starkes Wiederansteigen der Härtungstätigkeit. Auch bei uns haben wir früher

vorübergehend schon Preisverhältnisse auf dem Fettmarkte gehabt, bei denen ein Nutzen der Härtung nahezu oder auch ganz aufgehoben war. Eine solche Marktlage war z. B. ein wesentlicher Grund, warum die Fetthärtung in den ersten Jahren nach ihrer Erschaffung nicht sofort festen Fuß fassen konnte. Wie wir gesehen haben, hat sich bisher die Marktlage immer wieder in der Weise geändert, daß die Härtungsindustrie sich mit Erfolg durchsetzen konnte. Wie aber die Rentabilität sich auch gestalten möge: ihren volkswirtschaftlichen Wert als machtvollen Regulator des Preisverhältnisses zwischen flüssigen Ölen und festen Fetten wie durch Vergrößerung des Weltvorrats an Nahrungsfetten wird die Härtungsindustrie für absehbare Zeit behalten und nicht eher wieder verlieren, als bis das Gute, das sie uns gebracht hat, durch etwas Besseres abgelöst wird. Bis dahin aber wollen wir ihr eine kräftige und gesunde Weiterentwicklung wünschen zum Segen unseres bedrückten Vaterlandes.

[A. 156.]

## Untersuchungen über künstlichen und natürlichen Graphit.

Von K. ARNDT und F. KÖRNER, Charlottenburg.

(Eingeg. 27.5. 1922.)

Für den Elektrochemiker ist neben der chemischen Widerstandsfähigkeit die gute elektrische Leitfähigkeit die wichtigste Eigenschaft des Graphits. In der Literatur ist hierüber wenig zu finden. In Landolt-Börnsteins Tabellen ist für einige natürliche Graphite die Leitfähigkeit angegeben; aber die Zahlen weichen sehr voneinander ab, und es ist nicht gesagt, ob sie sich auf pulverförmigen oder festen Graphit beziehen. Auch die Einsicht in die Abhandlungen selbst liefert nur eine unbefriedigende Ausbeute. Über den künstlichen, im elektrischen Widerstandsofen nach dem Acheson-Verfahren hergestellten Graphit ist aus dem fast 20 Jahre alten, aber immer noch recht brauchbaren Büchlein von Fitz-Gerald und aus der Fachliteratur einiges wenige zu entnehmen.

Vor sechs Jahren<sup>1)</sup> hat der eine von uns einen Apparat beschrieben, um den elektrischen Widerstand von Pulvern unter bestimmtem Druck zu messen. Dieser Apparat besteht aus einer Hebelpresse, mit der das in einem dickwandigen Porzellanrohr befindliche Pulver zwischen zwei Messingstempeln gepreßt wird; die Stempel dienen zugleich als Stromzuführungen. Fig. 1 zeigt diese Anordnung. Der Widerstand der zwischen den Stempeln befindlichen Graphitsäule von 0,4 qcm

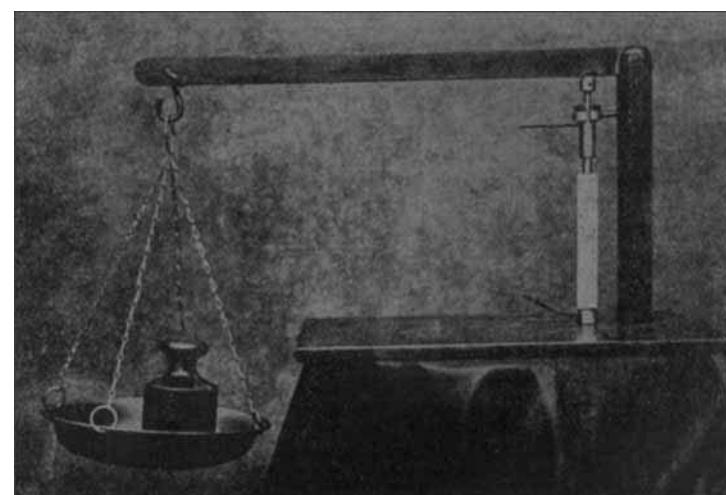


Fig. 1.

Querschnitt und etwa 5 cm Höhe wird mit der Wheatesoneschen Brücke gemessen. Weil für die guten Graphite dieser Widerstand nur einige Zehntel Ohm beträgt, muß der Widerstand der Zuleitungen genau ermittelt und in Rechnung gesetzt werden. Der Übergangswiderstand von den Stempeln zum Pulver, der bei geringeren Drücken großen Einfluß hat und wegen seines Schwankens genaue Messungen außerordentlich erschwert, ist bei Drucken über 100 Atm. gering und bei dem Drucke von 175 Atm., unter dem wir die Widerstände maßen, praktisch zu vernachlässigen.

Beim Einbringen des Pulvers muß man mit einem Draht stochern, damit sich nicht Luft zwischen die Teilchen lagert und einen zu hohen Widerstand vortäuscht. Bei Beobachtung dieser Vorsicht erhält man für jede Substanz sichere Werte, die allerdings sehr wesentlich von der Größe der Pulverteilchen abhängen. Die folgende Tabelle gibt für einige der von uns untersuchten Graphite den elektrischen Widerstand, bezogen auf eine Säule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt, ferner den Aschengehalt und die mittlere Teilchengröße.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1919, S. 747.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 23, 176 [1917].

Tabelle 1.  
Elektrischer Widerstand einiger natürlicher Graphite.

Bezeichnung	Spez. Widerstand	Aschengehalt %	Teilchengröße mm
N p 1	17	0,5	1,1
N p 2	154	5,2	0,06
N p 3	108	8,1	0,06
N p 4	285	52,3	0,05
N p 5	416	57,8	0,05
N p 6	50	0,5	0,13

Der natürliche pulverförmige Graphit 1 ist ein hervorragend schöner, gereinigter, großblättriger Madagaskargraphit, den wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Bründelmeyer von der Deutschen Edison-Accumulatoren-Comp. verdanken. Am nächsten kommt ihm an Leitfähigkeit N p 6, ein nach besonderem Verfahren gereinigter Graphit aus der Passauer Gegend. Er besteht zwar nicht aus so ungewöhnlich großen Blättchen wie der Madagaskargraphit, ist aber „flinzig“, während die anderen vier Proben so feinpulvrig sind, wie sie für die galvanischen Elemente verwendet werden<sup>2)</sup>. N p 3 ist ein Ceylongraphit; 5 und 6 sind recht schlechte Graphite unbekannter Herkunft, wie sie während der Kriegszeit in den Handel kamen und in Ermangelung besserer Ware auch gekauft wurden. Durch Beimischen von etwas gutem Graphit oder Ruß kann diesem Schund eine schönere Farbe und fettiger Glanz verliehen werden. Daß ein so minderwertiger Graphit sehr schlecht leitet, ist bei seinem riesigen Aschengehalt kein Wunder.

Der Vergleich von N p 2 und 3 zeigt, daß außer Aschengehalt und Teilchengröße noch die besondere Art der Teilchen einen Einfluß auf das Leitvermögen hat.

Die folgende Tabelle 2 gibt für einige Elektrographite ebenfalls den spezifischen Widerstand, den Aschengehalt und die mittlere Teilchengröße an. Die Proben stammen von der Acheson-Co., deutschen und Schweizer Werken. Wir ordnen sie in der Tabelle nach der mittleren Teilchengröße.

Tabelle 2.  
Elektrischer Widerstand einiger Elektrographite.

Bezeichnung	Spez. Widerstand	Aschengehalt %	Teilchengröße mm
E p 2	146	—	0,01
E p 3	131	0,1	0,02
E p 1	92	—	0,03
E p 7	176	7,5	0,04
E p 8	108	2,4	0,05
E p 9	108	0,2	0,05
E p 10	77	1,8	0,10
E p 6	85	26,6	0,19
E p 5	75	1,7	0,20
E p 4	45	5,1	0,23

Die Tabelle zeigt, daß der Einfluß der Teilchengröße auf das Leitvermögen weit größer ist als der Gehalt an anderen, unverbrennlichen Bestandteilen, die im allgemeinen nicht leiten, z.B. Silikate des Aluminiums und des Kalks. Je länger und je höher die Kohle im elektrischen Ofen erhitzt wird, um so reiner wird sie, indem Kieselsäure, Eisenoxyd, auch Kalk und Tonerde weggedampft. Die Umwandlung der Kohle in Graphit wird aber, wie schon Acheson feststellte, durch die Gegenwart von Tonerde und Eisenoxyd befördert. Im allgemeinen nimmt man an, daß bei dieser Graphitbildung Siliziumkarbid als Zwischenkörper auftritt; wenn es oberhalb 1800° zerfällt, läßt das verdampfende Silizium den Kohlenstoff als Graphit zurück, der die Gestalt der sechseckigen Blättchen des Siliziumkarbids mehr oder minder vollständig bewahrt. Es können jedoch auch andere Karbide als Zwischenkörper auftreten. Der sehr aschenreiche Elektrographit E p 6 enthält viel unzersetztes Siliziumkarbid; der schön silberglänzende E p 4, welcher von allen diesen Elektrographiten die größten Teilchen und den geringsten Widerstand besitzt, läßt in seiner Asche die spitzen Nadeln der sublimierten Tonerde erkennen.

Um den Einfluß der Teilchengröße selbst auf die Leitfähigkeit zu bestimmen, trennten wir bei den drei in Tabelle 2 zuletzt aufgeführten Elektrographiten durch Absieben das Pulver in drei Gruppen von verschiedener Teilchengröße. Wir benutzten hierzu zwei Siebe, eins von 3600 und eins von 10000 Maschen auf den Quadratzentimeter; ihre Maschen waren 0,15 und 0,06 mm weit. Für die Überlassung dieser jetzt schwer zu beschaffenden Siebe sind wir Herrn Direktor Dr. v. Hirschberg zu bestem Danke verpflichtet. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse dieser Trennung.

<sup>2)</sup> Bei der Aufbereitung des Graphits sondert man die kleinen Blättchen, den „Flinz“, sorgfältig von dem Pulver, weil der Flinz für die Herstellung der Graphittiegel benötigt wird.

Tabelle 3.  
Einfluß der Teilchengröße auf den spezifischen Widerstand.

Teilchengröße:	> 0,15 mm	0,06 — 0,15	< 0,06 mm
E p 4	40	44	52
E p 5	53	55	95
E p 6	77	85	123

Die Tabelle zeigt deutlich, wie mit feinerer Zerteilung der Widerstand ansteigt. Der Unterschied zwischen den beiden ersten Gruppen ist nicht so groß, wie zwischen der zweiten und dem ganz feinen Pulver. Dieses durch Sieb 10000 fallende feinste Pulver muß also besonders sorgfältig abgesiebt werden, wenn man verschiedene Graphitsorten auf ihre Leitfähigkeit vergleichen will. Übrigens ist zu beachten, daß das feinere Pulver häufig aschenreicher ist als die größeren Teilchen, weil die mineralischen Verunreinigungen spröder sind als die Graphitblättchen und sich deshalb leichter zerreiben. Unter Umständen ist dieser Unterschied im Aschengehalt sehr beträchtlich; bei E p 4 fanden wir im größten Teil 3,3, im feinsten dagegen 10,6% Asche. Im allgemeinen sind aber bei Elektrographiten diese Unterschiede gering, im Gegensatz zu den Naturgraphiten.

Bei der trockenen Aufbereitung der Naturgraphite gleitet der Flinz unter den Mahlwalzen, während die Gangart zertrümmert wird und sich nachher durch Absieben trennen läßt. Freilich werden beim Mahlen auch erhebliche Mengen des wertvollen Flinzes zerstört, so daß die nasse Aufbereitung durch Schlamm vorzuziehen ist.

Um unseren großblättrigen Madagaskargraphit, dessen Blättchen gegen 1 mm groß sind, auch auf die zwischen 0,06 und 0,15 mm liegende Teilchengröße zu bringen, mußten wir ihn mit scharfkantigem Sand mängeln und nach gelungenem Zerreiben den Sand durch viermalige Behandlung mit Flußsäure und dann noch durch Schmelzen mit Soda wieder beseitigen. Der zwischen den beiden Sieben bleibende Anteil zeigte den Widerstand 54. Die Leitfähigkeit war also dadurch, daß der mittlere Durchmesser der Graphitblättchen auf etwa  $\frac{1}{10}$  verkleinert war, auf rund  $\frac{1}{3}$  ihres ursprünglichen Betrages gesunken.

Wir wandten uns nun der Untersuchung von geformten Elektrographiten zu. Seit langem werden Platten und Stäbe aus Achesongraphit bei der Alkalichloridelektrolyse als Anoden verwendet, weil siejabrelang halten, während ungraphitierte Kohlelektroden in wenigen Monaten durch Oxydation zerstört werden. Auch bei der Schmelzelektrolyse gibt man ihnen trotz des hohen Preises gern den Vorzug. In Amerika werden sogar für die Elektrostahlöfen zylindrische Elektroden von großen Abmessungen viel benutzt; die ausgezeichnete Leitfähigkeit verringert den Verlust an elektrischer Energie in der Elektrode, und der Abbrand ist kleiner. Seit einigen Jahren werden Scheinwerferkohlen graphitiert, weil sie viel höher mit Strom belastet werden dürfen als gewöhnliche Bogenlampenkohlen. Es standen uns für unsere Untersuchung eine Anzahl runder graphitierter Koblen von verschiedener Herkunft zur Verfügung. Wir bestimmten ihren elektrischen Widerstand auf die in der Technik übliche Weise, indem wir einen konstanten Gleichstrom durchschickten und den Spannungsabfall auf eine bestimmte Strecke mit dem Millivoltmeter maßen. Bei langen, dünnen Stäben genügt es, den Strom durch umgelegte Schlingen aus dickem Kupferdraht zuzuführen und zwischen ihnen an dünnen Kupferdrahtschlingen das Millivoltmeter anzulegen. Wenn aber der Durchmesser der Kohle im Verhältnis zu ihrer Länge groß ist, so verteilt sich bei dieser Anordnung der zugeführte Strom nicht gleichmäßig genug auf den ganzen Querschnitt; man erhält zwischen den Hilfselktroden einen zu hohen Spannungsabfall und würde aus diesem und der Stromstärke nach dem Ohmschen Gesetz einen zu hohen Widerstand errechnen. Wir führten in solchen Fällen den Strom an den sorgfältig geebneten Stirnflächen durch dicke Metallplatten zu. Weil unser Millivoltmeter noch 0,04 Millivolt zu messen gestattete, konnten wir die Stärke des Stromes so gering bemessen, daß sich die Kohlen nicht merklich erwärmen.

Für diese festen Elektrographite bestimmten wir, wie sonst, den Aschengehalt und außerdem das Porenvolumen<sup>3)</sup>. Die folgende Tabelle 4 gibt für sechs Sorten diese Zahlen.

Tabelle 4.  
Widerstand einiger graphitierter Elektroden.

Bezeichnung	Spez. Widerstand	Aschengehalt %	Porenvolumen %
E f 11	10,5	0,25	27,4
E f 12	10,8	0,22	27,7
E f 13	6,1	0,26	19,5
E f 14	8,4	0,24	22,8—25,0
E f 15	13,5	0,19	24,4—27,7
E f 16	28,5	0,69	26,7

<sup>3)</sup> Die Porosität ist in Prozenten des Gesamtvolumens angegeben.

Von den in der Tabelle aufgeführten graphitierten Kohlen hat die am wenigsten poröse Ef 13, ein Stab von 8 mm Durchmesser, die beste Leitfähigkeit. Ef 14 und 15 waren dicke Zylinder.

Es erschien uns der Mühe wert, den Widerstand dieser festen Kohlen auch in gepulvertem Zustande zu bestimmen, und zwar bei der ausgewählten Korngröße. Tabelle 5 gibt die Widerstände für diese zwischen 0,06 und 0,15 mm liegende Zerkleinerung an.

Tabelle 5.

#### Widerstand von Pulver aus graphitierten Elektroden. (Teilchengröße 0,06—0,15 mm)

Bezeichnung . . .	E 11	E 12	E 13	E 14	E 15	E 16
Spez. Widerstand . . .	60	49	53	49	74	111

Aus dem Volumen und dem Gewicht des im Porzellanrohr zusammengepreßten Graphitpulvers ergibt sich die scheinbare Dichte des geprästen Graphits. Ebenso ergibt sich bei der Porositätsbestimmung nebenbei die scheinbare Dichte des Blockes oder Stabes. Bei dem hohen Druck, dem wir das Pulver aussetzen, sind beide Dichten nicht sehr verschieden. Die scheinbare Dichte ergab sich z. B. für die Elektrode Ef 14 selbst zu 1,54, für das aus ihr gewonnene Pulver zu 1,50. Daß der unzerteilte Graphit sechsmal besser leitet, kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß in ihm die Graphitteilchen durch gewaltige innere Kräfte zu einem festen Gerüst vereinigt sind.

Für die Industrie der graphitierten Elektroden wäre es von großem Werte, den Fortschritt der Graphitierung durch Bestimmung des Graphitgehaltes zu verfolgen. Leider gibt es kein brauchbares analytisches Verfahren, Graphit neben amorpher Kohle quantitativ zu bestimmen. Alle Oxydationsmittel, welche amorphe Kohle lösen, greifen auch den Graphit erheblich an. Überdies muß vor jedem Versuche einer Graphitbestimmung der Begriff Graphit genau umgrenzt werden, was gar nicht einfach ist. Berthelot hat die Eigenschaft des Graphits, bei der Behandlung mit Salpetersäure und Chlorat (nach Brodie) eine grünlich gelbe, kristallinisch scheinende Substanz zu geben, verwertet zu der Definition: Graphit ist solcher Kohlenstoff, der Graphitoxyd gibt. Moisan schloß sich dieser Auffassung an und fügte hinzu, daß der Graphit meist kristallinisch ist und daß seine Dichte nahe 2,2 liegt. Kohlschütter<sup>1</sup> stellte in einer sehr sorgsamen Arbeit fest, daß es genau genommen keine Grenze zwischen gewöhnlichem schwarzen Kohlenstoff und Graphit gibt. Er stützt sich auf die Anschauung, welche Debye vom Aufbau des Kohlenstoffes aus Interferenzbildern mit Hilfe von Röntgenstrahlen gewonnen hat, nämlich daß zwar der Graphit eine Kristallstruktur (trigonale) besitzt, aber die Moleküle des gewöhnlichen Kohlenstoffes ebenso, wenn auch in geringerem Umfange, angeordnet sind. Nach Kohlschütter sind Ruß, Kohle, Graphit verschiedene Zerteilungszustände desselben Stoffes. Die Graphitbildung wird, wie er an verschiedenen Beispielen zeigt, durch Abscheidung der Kohle an festen Flächen begünstigt. Kohlschütter definiert: „Die Eigentümlichkeit des graphitischen Kohlenstoffes ist in einer besonderen Art der Dispersität begründet, die durch eine flächenhafte Anordnung vermutlich selbst flächenhafter Teilchen von ultramikroskopischen Dimensionen zustande kommt.“ Für unsere Zwecke können wir diesen Schluß kürzer fassen: Der Graphit ist aus Blättchen aufgebaut.

Aus diesem Blättchenaufbau erklärt sich die gute Leitfähigkeit (die Kontaktfläche ist größer als etwa zwischen kugelförmigen Teilchen), die Schmierfähigkeit (die Blättchen gleiten aufeinander), die starke Zusammendrückbarkeit (die Blättchen liegen ziemlich locker aufeinander) und auch das Aufblähen des Graphits, wenn er mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann erhitzt wird. Diese Erscheinung, von deren Auftreten es Luzi<sup>2</sup>) abhängig mache, ob es sich um einen wahren Graphit oder um „Graphitit“ handelt, kommt dadurch zustande, daß die Säure in die Fugen zwischen den Blättchen eindringt und ein sehr zersetzungsfähiges „Graphitoxyd“ bildet, und daß schließlich diese Substanz beim Erhitzen explodiert, wodurch die Blättchen auseinandergetrieben werden. Wir beobachteten, daß das Aufblähen schon bei 130° eintritt; Kohlschütter gibt an, daß das Oxydationsprodukt, das auch Graphitsäure genannt wird, je nach der Art des Erhitzens zwischen 140° und 190° verpufft. Je besser das Blättchengefüge ausgebildet sei, um so schöner ist das Aufblähen zu beobachten. Wir stellten es z. B. beim Elektrographit Ep 4 fest.

Von den genannten Eigenschaften des Graphits ist für uns am wichtigsten die gute elektrische Leitfähigkeit. Vergleichen wir in dieser Hinsicht bei gleicher Teilchengröße die in Tabelle 5 aufgeführten Elektrographite mit dem besten Naturgraphit, dem schon öfter von uns erwähnten auserlesenen Madagaskargraphit, den wir als einen vollkommenen Graphit ansehen dürfen, so zeigt sich, daß der Widerstand von E 12, E 13 und E 14 dem Widerstand jenes vollkommenen Naturgraphites praktisch gleichkommt. Wir folgern daraus, daß die genannten drei Elektrographite vollkommen durchgraphitiert sind.

Die graphitierten Elektroden werden als Stäbe oder Platten, die aus Kokspulver, Pech und Teer gemischt, in Formen geprägt und im Generatorgasofen vorgebrannt sind, im elektrischen Widerstandsofen erzeugt. Das Ausgangsmaterial gleicht also im wesentlichen etwa den

aus edelstem Rohstoff hergestellten Anodenköhlen für die Aluminiumgewinnung. Während des Krieges hat der eine von uns durch Herrn Dr. Thomas ungraphitierte und graphitierte Elektroden, die für die Alkalichloridelektrolyse bestimmt waren, analysieren und unter anderm auch den Wasserstoffgehalt durch Verbrennung bestimmen lassen. Hierbei ergab sich in der ungraphitierten Elektrode ein Wasserstoffgehalt von 0,2%, während die graphitierte Elektrode keine Kohlenwasserstoffe enthielt. Der Unterschied ist aber zu klein und die Bestimmung zu schwierig<sup>3</sup>), als daß sich darauf eine Bestimmungsweise des Graphitierungsgrades gründen ließe. Der Unterschied im elektrischen Widerstand ist dagegen recht groß.

In der folgenden Tabelle 6 geben wir für eine Anodenkohle von bester Beschaffenheit die von uns gefundenen Werte an.

Tabelle 6.  
Widerstand usw. einer ungraphitierten Elektrode.

Spez. Widerstand des Blockes: 100	nahed.Oberfläche		im Innern
	24,2%	28,3%	
Porenvolumen . . . . .	24,2%	28,3%	
Achengehalt . . . . .	1,6%	1,7%	
Spez. Widerstand der gepulverten Elektrode (Teilchen 0,06—0,15 mm) . .	285	262	

Daß die Eigenschaften der Oberflächenschicht von denen des Innern nicht unwesentlich abweichen, hängt mit der Natur des Brennverfahrens zusammen. Bei anderen Anodenblöcken fanden wir zum Teil ein geringeres Porenvolumen und dementsprechend einen geringeren Widerstand, der bis auf etwa 70 heruntergehen kann; das hängt in erster Linie mit der stärkeren Sinterung zusammen, die durchaus nicht immer die Güte der Anode verbessert, sondern an dem gefürchteten „Abrieseln“ Schuld haben kann, wenn Spannungen in den äußeren Schichten auftreten.

Die durch Tabelle 6 gekennzeichnete ungraphitierte Kohle haben wir nun als Anfangsglied, die mit Ef 14 bezeichnete völlig durchgraphitierte Kohle als Endglied des Graphitierungsvorganges angenommen. Wir haben die aus beiden gewonnenen, auf die Normalgröße abgesiebten Pulver in verschiedenen Verhältnissen gemischt und für jede Mischung den Widerstand gemessen. Die folgende Tabelle 7 zeigt, wie mit wachsendem Graphitgehalt der Widerstand abnimmt.

Tabelle 7.

#### Widerstand von Gemischen aus graphitierter und ungraphitierter Kohle (Teilchengröße 0,06—0,15 mm).

Graphitgehalt . . . . .	0	10	20	30	40	50	60	80	100%
Spez. Widerstand . . . . .	263	209	169	140	118	100	86	64	49

Fig. 2 gibt diesen Zusammenhang zwischen Graphitgehalt und Widerstand in Form einer Kurve wieder.

Wir haben nun umgekehrt diese Kurve dazu benutzt, um für gegebene unvollständig graphitierte Kohlen ihren Gehalt an Graphit zu

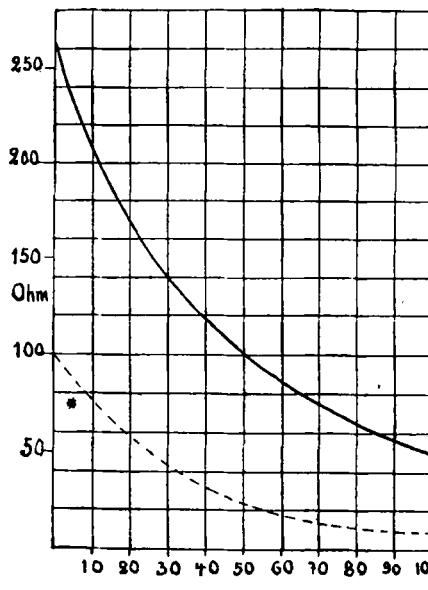


Fig. 2.

ermitteln. In Tabelle 5 ist für Ef 15 der Widerstand 74 angegeben. Zu ihm gehört auf der Kurve (Fig. 2, obere Kurve) der Graphitgehalt 70%. Ebenso lesen wir für Ef 16, dessen Pulver den Widerstand 111 besitzt, den Graphitgehalt 44% ab.

<sup>1</sup>) Zeitschr. f. anorg. Chemie 115, 35, 121 [1919].

<sup>2</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 4085 [1891].

<sup>3</sup>) Um jede Spur von Wasser zu beseitigen, mußte die Kohle in reinem Stickstoff vorgeglüht werden.

Dieses Ergebnis stimmt mit den sonstigen Eigenschaften dieser Kohlen überein<sup>7)</sup>. Schon der verhältnismäßig hohe Aschengehalt von E 16 weist darauf hin, daß diese Kohle sehr mangelhaft graphitiert ist.

Die Kohle E 15 hat zwar einen sehr geringen Aschengehalt; aber die quantitative Analyse ihrer Asche zeigte, daß die graphitbildenden Beimengungen in ihr nur schwach vertreten sind, worauf wohl die unvollständige Graphitierung zurückzuführen ist.

Bei E 15 ließ sich die Graphitbestimmung noch auf einem ganz anderen Wege nachprüfen. Bei der Umwandlung in Graphit nimmt die Dichte erheblich zu. Wir haben nun nach dem „Schwebeverfahren“ die Dichte der völlig graphitierten Kohle E 14, der ungraphitierten Kohle (Tabelle 6) und der unvollständig graphitierten Kohle E 15 bestimmt. Wir verwendeten ein Gemisch von Toluol und Bromoform und änderten seine Zusammensetzung so lange, bis kleine Körnchen aus der betreffenden Kohle darin schwieben; die im Pyknometer ermittelte Dichte dieses Flüssigkeitsgemisches ist dann gleich der Dichte der Substanz, die darin weder zu Boden sinkt, noch emporsteigt. Auf diese Weise fanden wir die Dichten bei der Normalteilchengröße zu 2,10, 1,96 und 2,06. Nimmt man nun an, daß die Dichte linear mit dem Graphitgehalt ansteigt, so ergibt sich aus der Proportion:

$$x : 100 = (2,06 - 1,96) : (2,10 - 1,96)$$

der Graphitgehalt von E 15 zu 71%. Aus der Widerstandskurve lasen wir 70% ab.

Es könnte danach scheinen, als wenn es genüge, einfach die Dichte der graphitierten Elektrode zu bestimmen und daraus den Graphitgehalt zu berechnen. Leider gilt jedoch jene Proportionalität nur für ein und dasselbe Material (im obigen Beispiel amerikanischer Petrolkokks) auf seinem Werdegang zum Graphit. Wenn aber etwa von einem aschereicherem Material (z. B. mäßigem Pechkokks) ausgegangen wird, so ist die Dichte höher. Z. B. war sie für E 16 2,12, also höher als für die vollkommen durchgraphitierte E 14. Für den auserlesenen Madagaskargraphit fanden wir die Dichte 2,28<sup>8)</sup>.

Wenn wir die Widerstände der unzerkleinerten Kohlen (Tabelle 4) mit den Widerständen der Pulver (Tabelle 5) vergleichen, so ergibt sich folgendes (Tabelle 8).

Tabelle 8.

## Vergleich der Widerstände im Block und im Pulver.

Graphitgehalt	0%	44%	70%	100%
W. des Blocks	100	28,5	13,5	8,4
W. des Pulvers	263	111	74	49
Verhältnis beider	2,6	3,9	5,5	5,8

Wenn wir den Widerstand der unzerkleinerten Kohlen als Funktion ihres Graphitgehaltes durch eine Kurve darstellen, so erhalten wir die gestrichelte Kurve in Fig. 2. Auch aus ihr kann umgekehrt der Graphitgehalt einer Kohle abgeleitet werden; aber dieses Verfahren wird recht fehlerhaft, wenn die Porosität der betreffenden Kohle stark von der Porosität der zur Konstruktion der gestrichelten Kurve Fig. 2 benutzten Kohlen abweicht.

Zum Schluß geben wir aus unserem reichen Beobachtungsmaterial noch die Widerstände von Gemischen aus einem feinpulverigen Braunstein und einigen Sorten Graphit. Bekanntlich stellt man die „Puppen“ der nach der Leclanché-Art gebauten galvanischen Elemente — sie werden namentlich für Taschenlampen in vielen Millionen jährlich hergestellt — her, indem man einen Kohlestab mit einem Gemisch aus Braunstein und Graphit umpreßt. Der von uns verwendete Braun-

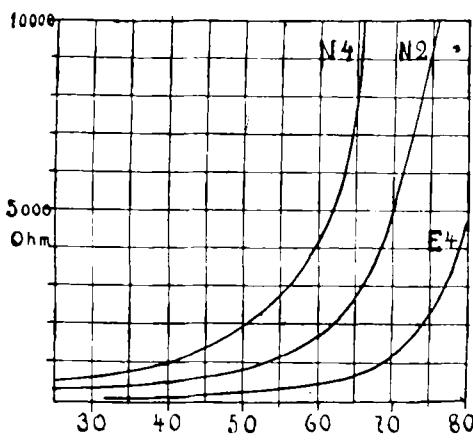


Fig. 3.

<sup>7)</sup> Auch mit der Härte, welche durch Graphitieren verringert wird. Wir bestimmten sie mit einem für diesen Zweck besonders konstruierten Ritzhärtmesser.

<sup>8)</sup> Man könnte vermuten, daß dieser sehr großblättrige Graphit unter sehr hohem seitlichem Drucke entstanden sei, wobei man durchaus nicht nur an äußere Drücke zu denken braucht. Es können jene gewaltigen Kräfte tätig gewesen sein, die bei der „Adsorption“ und ähnlichen Vorgängen wirken.

stein besaß den spezifischen Widerstand 3,2 Millionen. Weil bei so schlecht leitenden Pulvern die Feuchtigkeit einen großen Einfluß hat, so haben wir in diesen Fällen vor der Messung im Trockenschrank die Feuchtigkeit vertrieben, was bei den gut leitenden Graphiten nicht nötig war.

Wir geben die Ergebnisse gleich in Form von Kurven. Aus Fig. 3 ersehen wir, daß mit wachsendem Braunsteingehalt der Widerstand bei etwa 60% verhältnismäßig langsam, dann aber sehr rasch ansteigt. Dementsprechend pflegt man in der Elementenindustrie ein Gemisch von etwa zwei Teilen Braunstein auf ein Teil Graphit zu verwenden. Bei sehr schlechten, überaus aschereichen Graphiten, wie sie in der Kriegszeit leider nicht selten verarbeitet wurden, wird schon bei etwa 50% der Widerstand allzu hoch<sup>9)</sup>. [A. 121.]

## Neue Apparate.

## Ein neuartiger Taupunktprüfer.

Von Wa. Ostwald, Tanndorf (Mulde).

Die Bestimmung des Taupunktes oder Wassergehaltes von Luft oder Gasen ist in der chemischen Technik, Feuerungstechnik und anderen Disziplinen und Industrien wichtig. Man benutzt dazu bisher drei grundsätzlich voneinander verschiedene Verfahren.

Das dem Chemiker nächstliegende ist die gravimetrische Bestimmung: Gemessene Mengen des zu untersuchenden Gases werden oberhalb des Taupunktes durch gewogene Absorptionsröhren getrocknet, wobei Gewichtszunahme und Gasvolumen nach entsprechenden Korrekturen den Wassergehalt in Grammen pro Kubikmeter ergeben, der wieder an Hand der wohlbekannten Wasserdampftabellen zum Taupunkt selbst führt. Fehler des Verfahrens sind seine Umständlichkeit und seine Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen des Gases.

Das zweite Verfahren — das Hygrometer — beruht darauf, daß tierische oder menschliche Haare sich je nach dem Feuchtigkeitsgrade in einigermaßen reversibler Weise verändern. Die besonders von Lambrecht hochentwickelten Hygrometer haben den Nachteil, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besonders bei wechselnden Temperaturen und unreinen Gasen zweifelhaft erscheint. Ihr Vorteil besteht darin, daß sie unmittelbar Prozentfeuchtigkeit angeben, aus denen Wassergehalt oder Taupunkt sich berechnen lassen.

Das dritte — psychrometrische — Verfahren beruht darauf, daß die Temperaturdifferenz eines „trockenen“ und eines „feuchten“ Thermometers Wassergehalt oder Taupunkt errechnen lassen<sup>10)</sup>.

Auf diesem Gedanken beruht auch das thermoelektrische Hygrometer von Hartmann und Braun<sup>11)</sup>, bei dem die beiden Thermometer durch Thermosäulen und Galvanometer ersetzt sind, und ein graphischer Beifall das Ausrechnen erleichtert. Das erste Verfahren krankt an der Menge nötigen Rechenwerks, das zweite an der Komplikation und Kostspieligkeit der benötigten Apparatur.

Es gibt nun noch ein vierter Verfahren der Taupunktbestimmung, das sogenannte Schwefelätherhygrometer, welches praktisch unbekannt in den Physikstunden unserer höheren Schulen sein Leben fristet, obwohl Daniell, Regnault, Lambrecht u. a. sich um seine Entwicklung bemüht haben<sup>12)</sup>.

Dieses Hygrometer beruht darauf, daß man durch Abkühlung eines in dem zu untersuchenden Gase befindlichen Spiegels mittels der Verdunstungskälte von Äther den Taupunkt lokal wirklich herstellt und die zugehörige Temperatur mißt. Man erkennt das Eintreten des Taupunktes am Auftreten oder Verschwinden eines Hauches (Beschlages) auf dem blanken Spiegel und braucht nur die zugehörige Temperatur des Spiegels zu messen. Leider scheitert weitere Verbreitung dieses eleganten Verfahrens daran, daß in schmutzigen Gasen das Beschlagen des Spiegels nicht zu erkennen ist, daß die Anwendung von Äther sehr unbequem ist, und die genaue Messung der Temperatur des Spiegels technische Schwierigkeiten macht.

<sup>9)</sup> Dazu kam damals noch, daß der Braunstein selber oft minderwertig war. Im Felde hatte man deshalb gegen die Taschenlampenbatterien eine Zeitlang eine berechtigte Abneigung.

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. Frick, Phys. Technik, I, 2, S. 1197.

<sup>11)</sup> Z. V. D. I. 1921, S. 767ff.

<sup>12)</sup> Frick, loc. cit. S. 1194ff.

