

nen. Bemerkenswert ist der geringe Verlust an aufgesaugtem Öl. Ferner haben es die Sirius-Werke erreicht, nicht nur aufgeschlossene Erden mit schwachsaurem Reaktion, sondern auch vollkommen neutrale Produkte herzustellen. Die Neutralerde Terrana A hat gegenüber den sonstigen säurehaltigen Bleicherden den Vorzug, daß die Filtertücher und die Apparate geschont werden; auch die zu bleichenden Öle selbst werden in bezug auf den Säuregehalt nicht ungünstig beeinflusst. Daher eignet sich dieses Adsorptionsmittel besonders für empfindliche Speiseöle, für medizinische Weißöle, sowie für Turbinen- und Transformatorenöle.

Auch die lediglich physikalisch gereinigten Sorten Terrana D, E und F, sowie die Zwischensorten B und C haben sich für viele Adsorptionszwecke einbürgern können.

Die Sirius-Werke verfügen über eine ganze Anzahl von Patentrechten und Spezialverfahren, die sich u. a. auch auf die Bereitung von gekörnter, regenerierfähiger Erde beziehen. Die Patentrechte betreffen insbesondere neue Aufschlußverfahren für kieselensäurehaltige Erden:

- a) Aufschlußverfahren für kieselensäurehaltige Erden, insbesondere für Bleicherde, dadurch gekennzeichnet, daß der natürlichen Erde solche Stoffe beigegeben werden, aus welchen bei nachfolgender Hydrolyse, Elektrolyse oder chemischer Behandlung Säuren frei werden, welche in statu nascendi die Erde besonders günstig beeinflussen.
- b) Aufschlußverfahren für kieselensäurehaltige Erden durch gasförmige Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuren in heißem, gasförmigem Zustande unmittelbar nach ihrer Erzeugung in die Aufschwemmung der Erden geleitet werden.
- c) Kocher zum Aufschluß erdiger Stoffe, insbesondere Bleicherden, mittels Dampf und Säuren, gekennzeichnet durch einen zweckmäßig zylindrischen Kochraum, in den entweder mehrere tangential angeordnete Düsen oder eine in ein konzentrisches weiteres Rohr hineinragende Düse oder ein Düsensystem für den Dampf unten mündet.

Weiter sind zwei Patente über die Gasreinigung von Naphthalin angemeldet worden. An allen diesen Verfahren hat der Leiter der Sirius-Werke Th. Blakkolb hervorragenden Anteil.

Silicagel und hochaktive Bleicherde dürften bei zunehmender Verfeinerung der Adsorptionstechnik in Zukunft sich ergänzen und zusammen berufen sein, die bisherige verlustreiche Refinement von Ölen aller Art wirtschaftlicher zu gestalten. Auch die Verbindung von Adsorptionsmitteln mit chemisch wirksamen Stoffen verdient weiter studiert zu werden. In Amerika sind in dieser Hinsicht bereits bemerkenswerte Verfahren vorgeschlagen worden. Die von F. Schulz empfohlene Verwendung von in Bleicherde aufgesaugter Schwefelsäure sowie das analoge D.R.P. 365 079 des Consortiums für elektrochemische Industrie, München, möchte ich im Zusammenhange damit ebenfalls hervorheben.

Aus der neuesten Literatur über Silicagel nenne ich noch die Arbeit von Waterman und Perquin<sup>4)</sup>. Die Autoren beobachteten, ebenso wie vorher Dunstan, daß das Gel zunächst polymerisierend, dann erst überwiegend entschwefelnd wirkt. Bei einem persischen

Erdöldestillat betrug die Entschwefelung mehr als 20%, bei mexikanischen Ölen 50—70%.

Schließlich möchte ich nicht verfehlen, auf die äußerst wichtigen Versuche von Holmes und Anderson<sup>2)</sup> hinzuweisen, die sich auf metallhaltige und „metallbefreite“ Gele beziehen. Es folgt aus den Versuchsdaten, daß es für jedes Gas und für jeden Dampf ein Optimum für die Größe der Kapillaren des Adsorptionsmittels gibt, was auch für die Behandlung von Ölen mit Kieselsäuregel bedeutungsvoll sein wird. Die beobachtete Erhöhung der Aktivität von „eisenbefreitem“ und „nickelbefreitem“ Silicagel ist ein überraschendes Phänomen. [A. 200.]

## Studien an technischem Calciumcarbid I.

Von Dr.-Ing. ERNST SCHLUMBERGER, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 14. Okt. 1925.)

Das technische Calciumcarbid ist in seinem chemischen Verhalten weitgehend erforscht, während über seine physikalischen Eigenschaften bis vor wenigen Jahren nur spärliche Daten zu finden waren. Dies ist um so erstaunlicher, als gerade bei der Herstellung und Weiterverarbeitung des Carbids einige physikalische Eigenschaften von Interesse sind.

### 1. Das Schmelzdiagramm des technischen Calciumcarbides.

O. Ruff und E. Förster<sup>1)</sup> haben in einer schwierigen Experimentaluntersuchung neue wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften des technischen Carbides festgestellt. Das den Carbidtechniker am meisten interessierende Ergebnis ihrer Arbeiten dürfte wohl in der Aufstellung des Erweichungspunkt-Diagrammes des Systems  $\text{CaC}_2$ — $\text{CaO}$  (+ Verunreinigungen) und der daraus sich ergebenden Folgerungen für die Bildungsbedingungen des Calciumcarbides sein.

Das von den genannten Autoren entworfene Diagramm müßte eigentlich einen Schnitt durch ein ternäres oder höheres System darstellen, je nachdem man die insgesamt 8% betragenden Verunreinigungen als dritte oder weitere Komponenten ansehen will. Zeichnet man das Diagramm in diesem Sinne neu, d. h. setzt man mit Hilfe der auf Seite 342 der zitierten Arbeit angegebenen Analysen die Summe von  $\text{CaC}_2$  +  $\text{CaO}$  = 100, dann verschiebt sich der eutektische Punkt weiter nach rechts zu etwa 32%  $\text{CaO}$  oder 68%  $\text{CaC}_2$ . (Der von Ruff und Förster extrapolierte Schmelzpunkt des reinen  $\text{CaC}_2$ , wie auch jener des reinen binären Eutektikums dürfte sich wohl um etwa 50—150° erhöhen, je nachdem man den Verunreinigungen eine mehr oder weniger starke schmelzpunktserniedrigende Wirkung zuschreiben will.) Trägt man aber ohne Rücksicht auf vorstehende Überlegungen auf die Abszisse die von Ruff und Förster gefundenen %-Gehalte an  $\text{CaC}_2$  im technischen Carbid und auf die Ordinate die gefundenen Erweichungstemperaturen auf, so ergibt sich ein eutektischer Punkt von technischem Calciumcarbid (mit etwa 8% Verunreinigungen) bei etwa 62%  $\text{CaC}_2$ .

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß die von Ruff und Förster angewandte Untersuchungsmethode eine etwas undefinierte Größe, nämlich den Erweichungspunkt der Carbide festzustellen suchte, und daß daraus hergeleitete Schlüsse auf die Schmelzpunkte von zweifelhaftem Werte sind. Da nämlich

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chemie 1925, Referat, S. 244.

<sup>1)</sup> O. Ruff u. E. Förster, Z. anorg. u. allg. Ch. 131, 321 [1923].

<sup>4)</sup> Entschwefelung von Erdöldestillaten mittels „Silica Gel“, Brennstoff-Chemie 1925, S. 255.

in binären Systemen mit Eutektikum sämtliche Mischungen bei der eutektischen Temperatur zu schmelzen, d. h. also auch weich zu werden beginnen, werden die von Ruff und Förster ermittelten Kurvenäste voraussichtlich gegenüber den wahren Schmelzkurven zu flach verlaufen. Außerdem ist der viscositätserniedrigende Einfluß von Kalk auf Carbid, wie man aus der Carbidofenpraxis weiß, ganz außerordentlich und wird sich da-

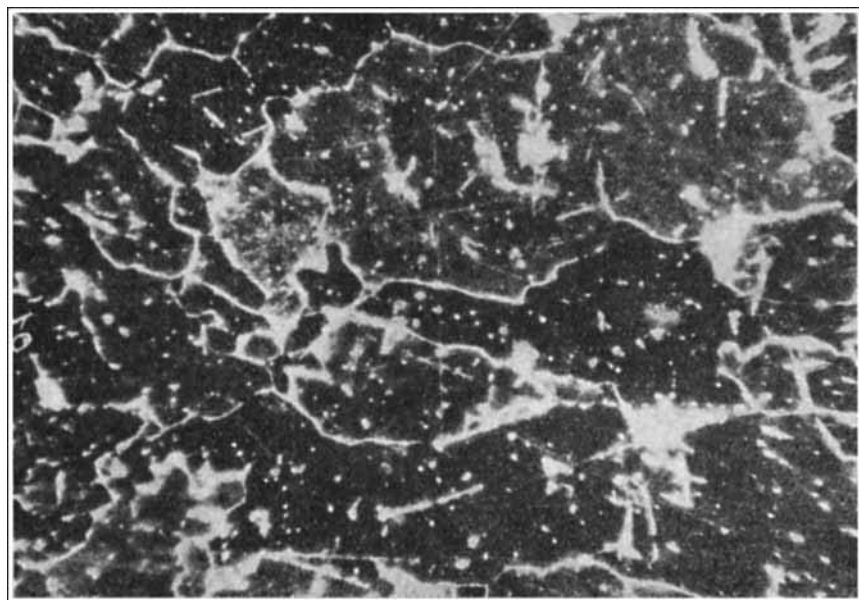


Fig. 1. 94%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

her auch bei der Bestimmung der Erweichungspunkte geltend machen. Trotzdem glauben wir, daß das Diagramm im wesentlichen die Verhältnisse richtig wiedergibt.

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Prüfung von Schmelzpunktsdiagrammen bietet nun bekanntlich die Mikroskopie von Schliffen der erstarrten Gemische. Es lag daher nahe, auch beim System Carbid-Kalk, von diesem Hilfsmittel Gebrauch zu machen.

Technisches Carbid von verschiedenem Prozentgehalt und verschiedenster Herkunft wurde auf frischer Bruchfläche durch Feilen geglättet, mit den üblichen Schmirgelpapieren bis auf Hochglanz poliert und zur Beobachtung unter das Metallmikroskop gebracht. Es zeigte sich, daß die Beobachtung im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols nach Königsberger<sup>2)</sup> besonders kontrastreiche Bilder ergibt. Es genügt aber auch die Beobachtung durch ein gewöhnliches Mikroskop ohne Vertikalilluminator und Polarisations-einrichtung von etwa 30–50 facher Vergrößerung, wenn man auf den Schliff genügend starkes Tageslicht oder noch besser den Lichtkegel einer Mikroskopierbogenlampe schräg auffallen läßt<sup>3)</sup>.

Die Schliffe selbst wurden nach der Beobachtung sogleich in Benzol gelegt, wo sie sich zu nochmaliger Verwendung beliebig lange aufbewahren lassen. Es wurden Carbidproben der verschiedensten Herkunft und des verschiedensten Prozentgehaltes untersucht<sup>4)</sup>. Die Schliff-

bilder (32 fache lineare Vergrößerung) sind auf beiliegenden Tafeln wiedergegeben. Man sieht bei den Bildern Nr. 1–5 deutlich die großen primär ausgeschiedenen Carbidkristalle, während das sekundär ausgeschiedene Eutektikum bei diesen Carbidproben auch bei stärkster Vergrößerung nicht auflösbar ist. Erst von einem etwa 77% igem Carbid an kann man auch sekundäres Eutektikum erkennen, wie die Bilder Nr. 5 b bis Nr. 10 deutlich zeigen. Das eutektische Gemisch scheint nach Bild 10 in der Nähe von 60%  $\text{CaC}_2$  zu liegen, in naher Übereinstimmung mit dem Befund von Ruff und Förster, wenn man deren Daten auf den  $\text{CaC}_2$ -Gehalt des verunreinigten Carbids bezieht. Calciumcarbid mit weniger als 60% müßte nun primäre Kalkkristalle und sekundär ausgeschiedenes Eutektikum zeigen. Wie man aus Bild 11–12 sieht, ist dies merkwürdigerweise nicht der Fall. Von primären Kalkkristallen ist keine Rede; dagegen sieht man deutlich gut ausgebildete, wenn auch kleine  $\text{CaC}_2$ -Kristalle, die von einer eutektischen Masse umgeben sind. Man könnte zunächst versucht sein, zu schließen, daß das Ruffsche Diagramm prinzipiell unrichtig sei, und daß wegen des Mangels an primären  $\text{CaO}$ -Kristallen das Eutektikum bei viel höheren  $\text{CaO}$ -Gehalten liegen müßte. Offenbar ist aber die Kristallisationskraft des Calciumcarbids derartig groß, daß es sich auch in der eutektischen Mi-

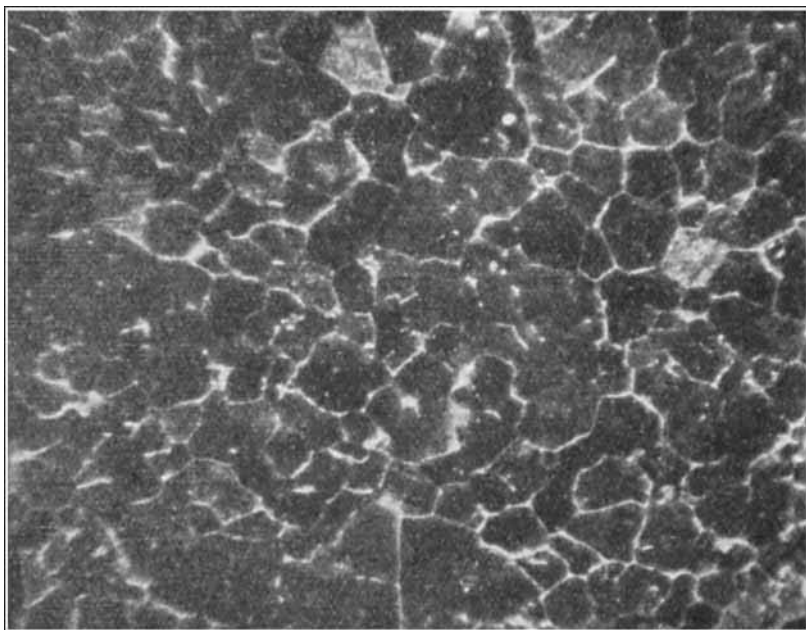


Fig. 2. 88%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

beigeschriebenen Abbildungen, seien hier wiedergegeben:

Bild Nr.	$\text{CaC}_2$	$\text{CaO}$	C	$\text{SiO}_2 + \text{FeSi}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
2	88,0	8,3	0,2	1,6	1,8
5	77,1	19,1	0,4	3,1	1,7
9	63,0	29,8	0,6	5,2	1,4
12	44,2	45,5	2–3	6,8	2,5

Die untereutektischen Carbide wurden auf meine Bitte in entgegenkommendster Weise von den Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerken A.-G., Abt. Elektrowerk Knapsack, durch Zugabe von Kalk in die „tote Phase“ eines Carbidofens hergestellt. — Höherprozentige Proben verdanke ich auch dem Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin, und dem Carbidwerk Hirschfelde.

<sup>2)</sup> J. Königsberger, Zentralbl. f. Mineralogie 1908, 565.

<sup>3)</sup> Diese Methode stellt eine außerordentlich bequeme und sichere Schnellanalyse von stückigem Carbid dar.

<sup>4)</sup> Einige Vollanalysen von Carbidproben, entsprechend den

schung und darunter meist zu größeren Kristallen vereinigt und dadurch das sonst normal zu erwartende Bild stört. Erst bei einem etwa 40%igen Calciumcarbid finden sich Andeutungen von primären CaO-Kristallen in Gestalt von feinen weißen Kristallnadeln, die bei solchen Mischungen meist in den dunklen Carbidkörnern zu erkennen sind und die geradezu für solches Carbid charakteristisch sind (vgl. Bild 12b;  $V=100$ ). Es sind bereits Versuche im Gange, die sich auf noch kalkreichere Mischungen erstrecken sollen.

Die mikroskopische Untersuchung ergibt also, daß die eutektische Zusammensetzung im System  $\text{CaC}_2$ — $\text{CaO}$  (+ Verunreinigungen) bei etwa 60%  $\text{CaC}_2$  liegen muß.

## 2. Die Dichte von technischem Calciumcarbid.

Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse ist es ziemlich unwahrscheinlich, daß zwischen den beiden Komponenten  $\text{CaC}_2$  und  $\text{CaO}$  Mischkristalle in erheblichem Umfange oder chemische Verbindungen auftreten könnten. Eine Entscheidung hierüber läßt sich unter gewissen Voraussetzungen<sup>6)</sup> bekanntlich durch die Bestimmung der Dichte oder des spezifischen Volumens der verschiedenen Mischungen herbeiführen. Die Dichte von reinem Calciumcarbid wird in der Literatur<sup>6)</sup> zu 2,22 bei 18° angegeben; jene von reinem geschmolzenem Calciumoxyd<sup>7)</sup> zu 3,4. Bei den von uns untersuchten Carbidproben wurde nun nach einer an anderer Stelle<sup>8)</sup> veröffentlichten Schnellmethode die Dichte bestimmt. Es ergibt sich ein stetiger

male Abweichung von der linearen Funktion beträgt etwa 5%. Allerdings erstreckten sich die Versuche nur bis zu 40%igem Carbid. Die Extrapolation auf reines Calciumoxyd ergibt einen gegenüber der oben aufgeführten Zahl zu niedrigen Wert. Dieses dürfte sich zum Teil aus dem Einfluß der Verunreinigungen erklären lassen. Andererseits könnte auf der Calciumoxydseite das Vorliegen verschiedener Modifikationen vermutet werden.

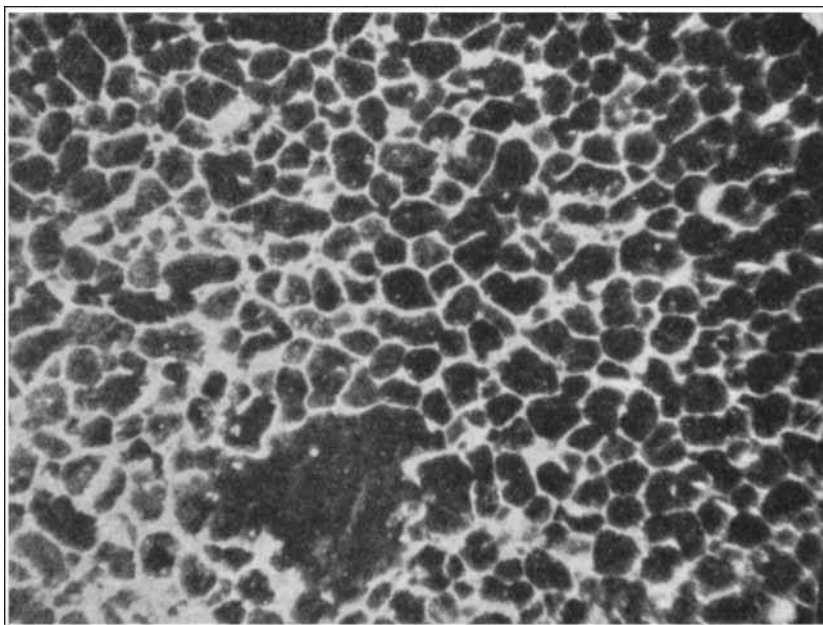


Fig. 3. 80%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

Eine Verbindung zwischen den Komponenten scheint jedenfalls in dem untersuchten Bereich nicht zu existieren.

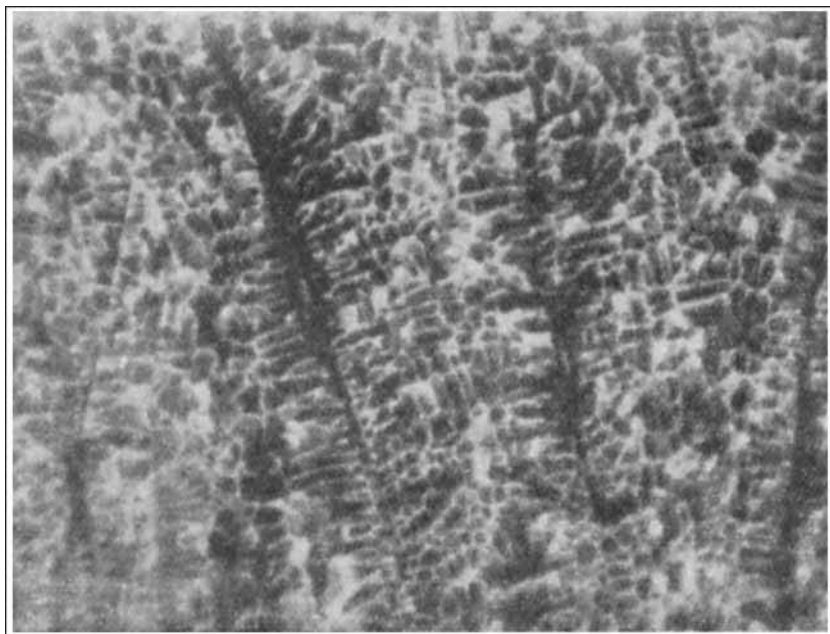
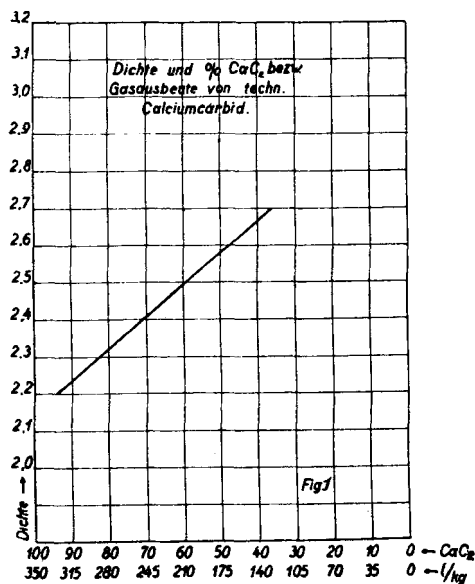


Fig. 4a. 79%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Prozentgehalt an  $\text{CaC}_2$ , wie aus Diagramm 1 zu ersehen ist. Die Beziehung zwischen spezifischen Volumen und Prozentgehalt an Calciumcarbid ergibt dagegen einen schwach gekrümmten aber stetigen Verlauf, die maxi-



## 3. Der elektrische Widerstand von technischem Calciumcarbid

Diese Eigenschaft spielt bei der Herstellung von technischem Carbid im elektrischen Ofen eine gewisse Rolle. Das feste Carbid bildet bekanntlich einen Teil der Stromwege, und es ist daher interessant zu wissen, welchen Widerstand der Strom hierbei zu überwinden hat. Die Literaturangaben<sup>9)</sup> über diesen Punkt sind auffallend spärlich und unsicher, besonders im Hinblick darauf, daß bei keiner der ausgeführten Messungen eine

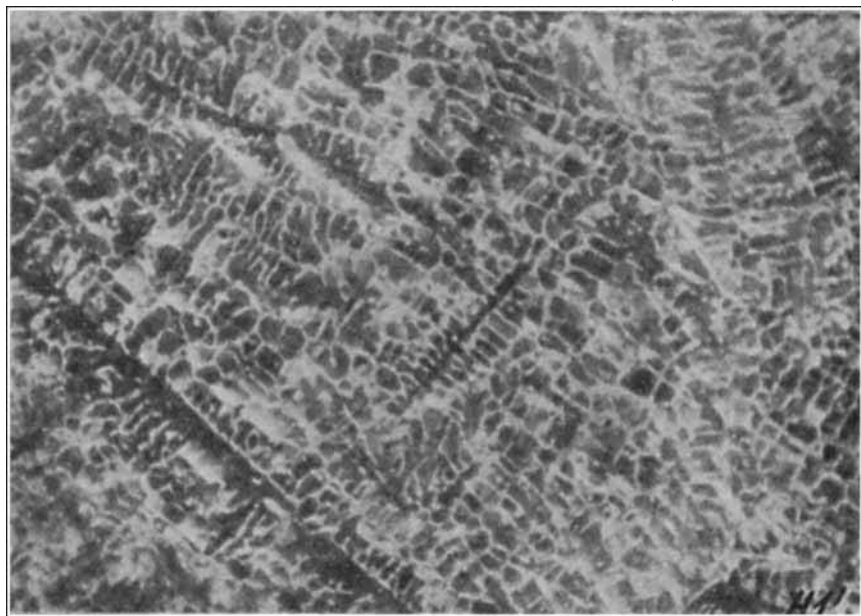
<sup>9)</sup> Hahnekop, Z. ang. Ch. 22, 592 [1889]; Friedrich u. Sittig, Z. anorg. u. allg. Ch. 144, Heft 3, 187.

<sup>6)</sup> Vgl. C. H. Desch, Metallographie, S. 139.

<sup>7)</sup> Hönigschmidt, Carbide u. Silicide.

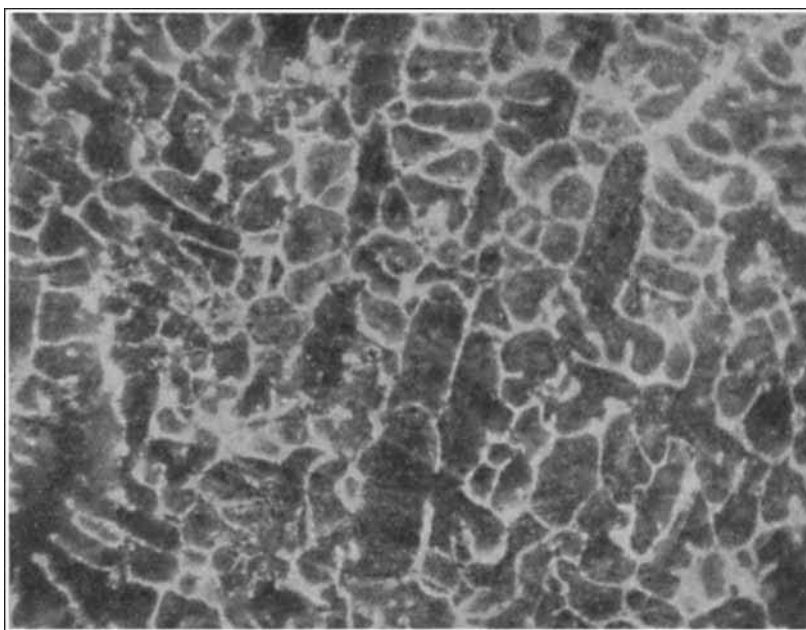
<sup>8)</sup> Sossmann, Hochstetter u. Merwin, J. of the Washington Acad. of Science 5, 563 [1915].

<sup>9)</sup> Ch.-Ztg. 49, 913 [1925].

Fig. 4b. 79%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

Die Widerstandsmessungen wurden an würfel- oder prismenförmigen, allseitig gut abgeschliffenen Carbidstücken vorgenommen. Die an zwei gegenüberliegenden Flächen anliegenden Kupferelektroden wurden mittels einer Spindelpresse so stark angepreßt, als es die Festigkeit des Carbides zuließ. Die Spindelpresse wurde in ein Paraffinölbad eingesenkt, dessen Temperatur auf die gewünschte Höhe eingestellt werden konnte. Die Kupferelektroden waren gegen die Preßbacken durch dicke Vulkanfiberscheiben isoliert. Zur Verringerung der unvermeidlichen Übergangswiderstände wurden zwischen Kupferplatten und Carbidstück schmiegsame Zinnfolien eingelegt. Der Preßdruck wurde allmählich gesteigert und jeweils der elektrische Widerstand bestimmt, der noch vor Erreichung des Höchstdrucks meist konstant blieb. Um die Fehler durch die unbekannten Übergangswiderstände auszuschalten, wurden wiederholt Messungen an ein und demselben Carbidstück nach Abschleifen auf die halbe Dicke vorgenommen. Es ergaben sich hierbei leidlich gut übereinstimmende Werte. Dagegen lieferten Messungen in verschiedenen Richtungen des Würfels oft erhebliche Un-

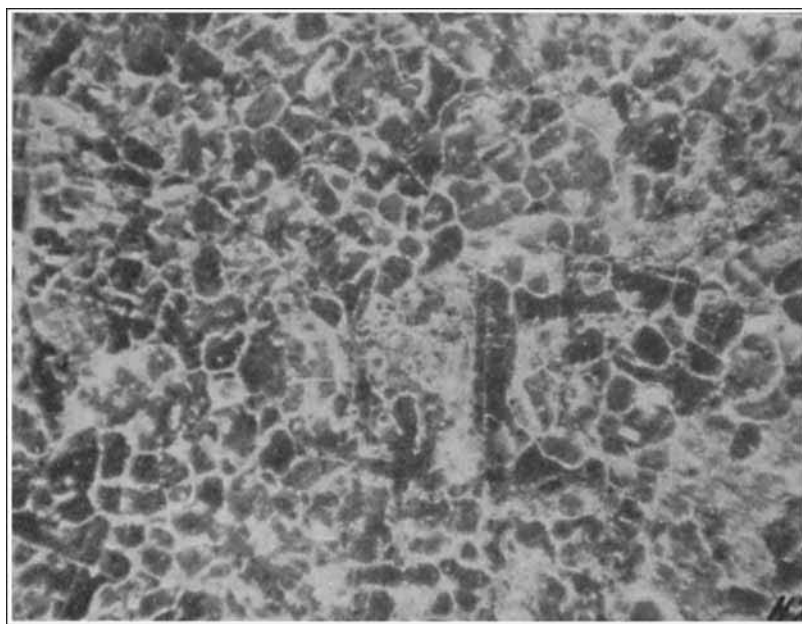
Analyse des verwendeten Carbides vorgenommen wurde. Unsere Untersuchung zeigt, daß gerade die elektrische Leitfähigkeit ganz außerordentlich von der chemischen Zusammensetzung, insbesondere dem Gehalt an  $\text{CaC}_2$  abhängt; in geringerem Maße auch von seiner Struktur, die durch die oben beschriebene mikroskopische Beobachtung ermittelt werden kann. So wurde z. B. festgestellt, daß ein und dasselbe Carbidstück nach den verschiedenen Richtungen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit von der Größenordnung 100 bis 200 % zeigte. Die Ermittlung der Struktur ergab, daß in der Richtung der besten Leitfähigkeit besonders viele und lange Carbidnadeln vorhanden waren, wie z. B. aus Bild 11 a, b und c ersichtlich ist, die ein und dasselbe Carbidstück in drei zueinander senkrechten Richtungen wiedergeben; Bild a und c ist senkrecht zu den Stromlinien aufgenommen.

Fig. 5a. 77%  $\text{CaC}_2$ . 32 X. Schliff in Richtung der Stromlinien.

terschiede, die, wie bereits erwähnt, auf eine ungleichmäßige Struktur zurückgeführt werden konnten.

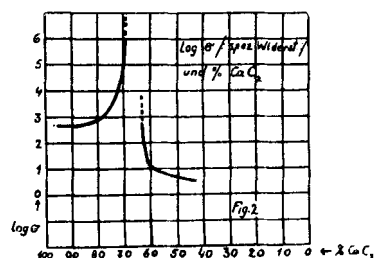
Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ergab sich aus zahlreichen Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 130 °, und zwar sowohl während des Erwärmens als auch während der Abkühlung. Die Messungen wurden erst ausgeführt, wenn die jeweilige Temperatur einige Minuten konstant geblieben war. Zur Bestimmung des Widerstandes wurde zunächst die bei bekannter angelegter Spannung resultierende Stromstärke gemessen. Mangels eines empfindlichen Milliampèremeters mußten aber Ströme bis zu 0,5 Amp. verwendet werden, was den Übelstand mit sich brachte, daß sich die Probestücke zu sehr erwärmten und eine undefinierbare Temperatur der Probe verursachten. Die weitere Messung wurde nach der Kohlrauschschen Methode mit Induktorium und Telefon ausgeführt, die von dem genannten Fehler frei war und recht gute Werte ergab<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Der starke positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ließ eine elektrolytische Leitung des festen Carbids vermuten. Es wurden daher

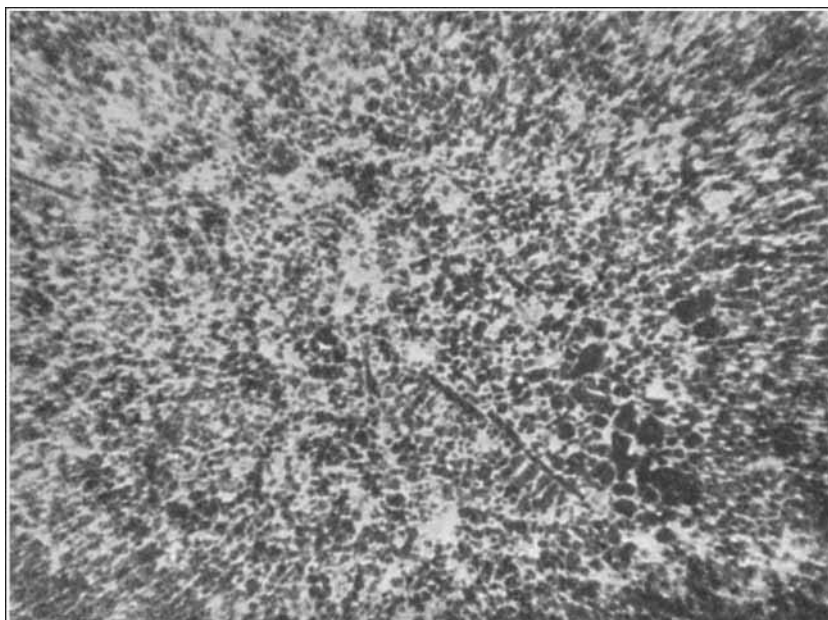
Fig. 5b. 77%  $\text{CaC}_2$ . 32 X. Schliff senkrecht zur Richtung der Stromlinien.



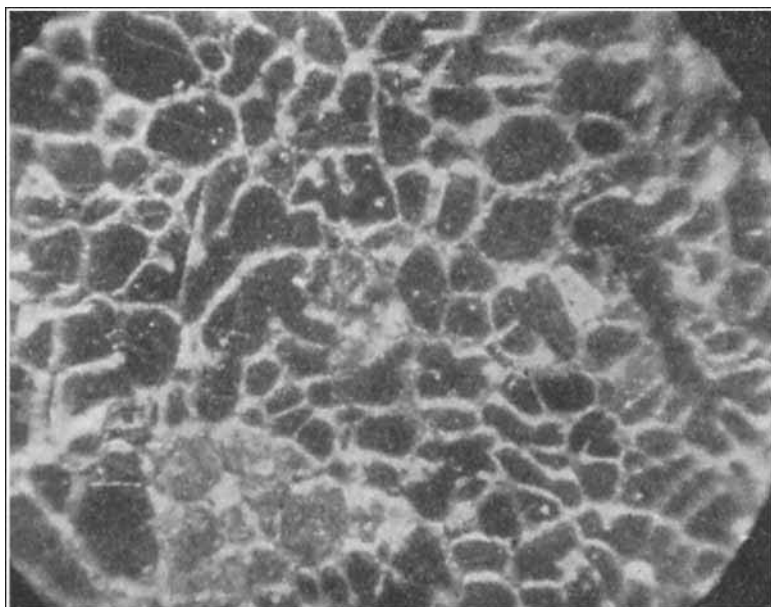
Schreitet man von hochwertigem Carbid mit etwa 94 %  $\text{CaC}_2$  (spez. Wid. pro ccm-Würfel  $\sigma =$  etwa 450 Ohm) zu immer geringerwertigem, so steigt der elektrische Widerstand ganz bedeutend an und erreicht in der Gegend von 65–70 % seinen höchsten Wert



( $\sigma =$  etwa 120 000 Ohm), um dann merkwürdigerweise rapid abzunehmen und auf Werte zu sinken, die bei 40 %  $\text{CaC}_2$  von der Größenordnung  $\sigma = 1 \div 4$  Ohm sind. In Diagramm 2 sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt, und zwar der Übersichtlichkeit halber

Fig. 6. 75 %  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

Widerstand vom hochwertigen Carbid ab immer weiter zunimmt und schließlich in der Nähe des Eutektikums unendlich groß wird; dann nämlich, wenn keine zu-

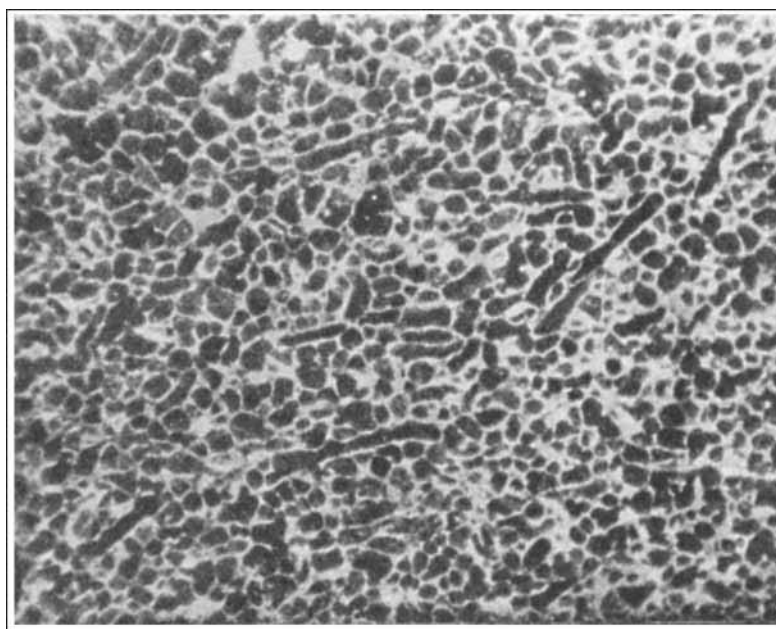
Fig. 7. 73 %  $\text{CaC}_2$ . 100 X.

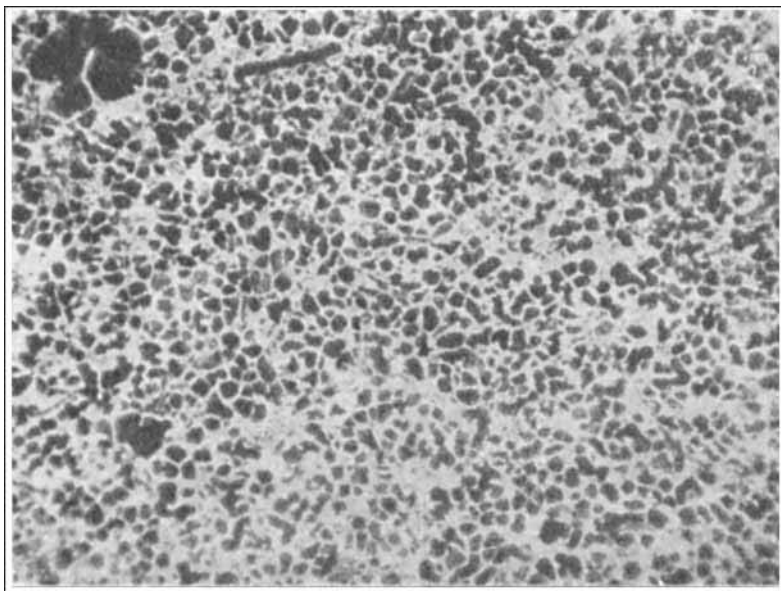
die Logarithmen der spez. Widerstände in Abhängigkeit von dem Prozentgehalt an  $\text{CaC}_2$ . Da die beiden miteinander nicht mischbaren Komponenten des Systems aus einer vermutlich gut leitenden  $\text{CaC}_2$ - und einer nicht leitenden  $\text{CaO}$ -Phase bestehen, hätte man erwarten sollen, daß der elektrische

Bild Nr.	$\text{CaC}_2$ %	$\sigma_{25}$	$\sigma_{50}$	$\sigma_{75}$	$\sigma_{100}$	$\sigma_{125}$	$\frac{\log \sigma_{125}}{\log \sigma_{25}}$	$\log \sigma_{25}$	$\log \sigma_{125}$
1	94	450	—	—	—	—	—	2,65	—
—	92	815	605	516	450	400	0,89	2,91	2,60
2	88	500	—	—	—	—	—	2,70	—
4 a	79	1 150	1 000	870	—	—	0,80	3,06	—
5 a	77	2 200	2 000	1 500	1 300	1 170	0,92	3,34	3,07
7	73	8 700	—	—	—	—	—	3,94	—
8	71	120 000	—	—	—	—	—	5,08	—
9	63	470	385	310	260	242	0,89	2,67	2,38
10	60	14	—	—	—	—	—	1,15	—
11 b	57	12	—	—	—	—	—	1,08	—
12 a	44	3,60	3,50	3,25	—	3,1	0,88	0,56	0,49

sammenhängenden Carbidkristalle mehr vorhanden sind, sondern die einzelnen Kriställchen durch den Isolator  $\text{CaO}$  voneinander getrennt liegen. Bis zum Eutektikum ist dieses Verhalten auch zu beobachten. Der jähe Ab-

Versuche unternommen, um eine Polarisation festzustellen. Durch die Carbidprobe wurde ein Gleichstrom bis zu 0,5 Amp. verschieden lange Zeit hindurchgeschickt und mittels einer Wippe die Gleichstromquelle durch ein empfindliches Millivoltmeter ersetzt. Es zeigte sich unabhängig von der Richtung des Gleichstroms ein Ausschlag, der mit der Stärke des Gleichstroms und auch mit der Zeitdauer desselben zunahm. Der beobachtete Effekt kann also nicht als Polarisation gedeutet werden. Er erinnert lebhaft an ältere Versuche von A. Meißner (Z. f. techn. Physik 1925, 156), der bei Silitwiderständen ganz ähnliche, auch in der Größenordnung übereinstimmende Anreicherungs- oder Entladungserscheinungen nach vorhergehender Gleichstromaufladung feststellte. Hiermit stimmt auch die Beobachtung überein, daß Calciumcarbid recht gute Detektorwirkung zeigt.

Fig. 8. 71 %  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

Fig. 9. 63%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

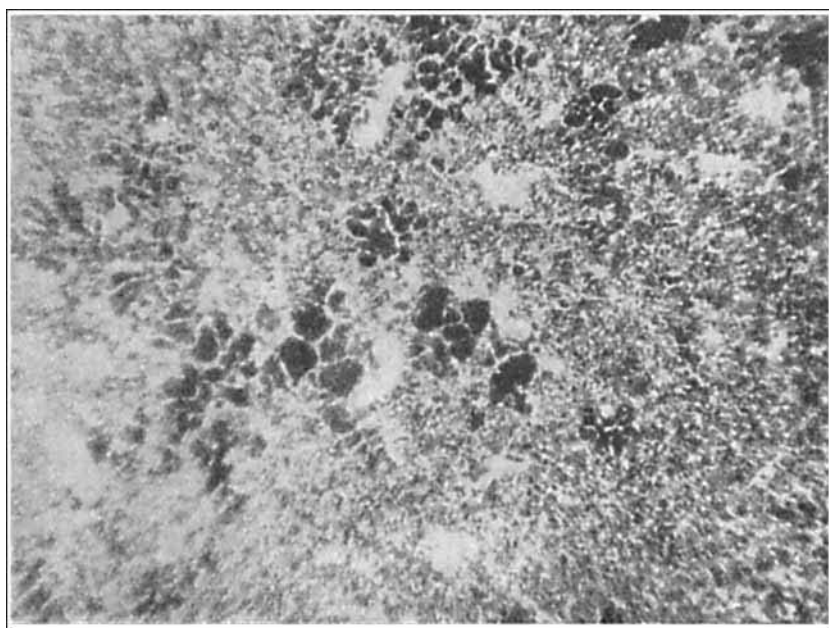
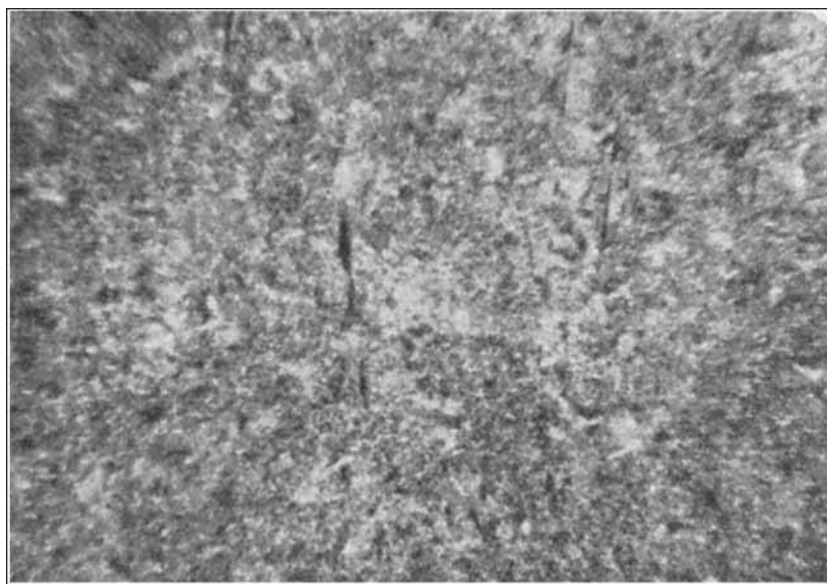
gemessen wurden. Eine solche Anordnung ist aber sehr unwahrscheinlich und im Schlißbild nicht zu erkennen.

Gegen diese Deutungsmöglichkeit spricht auch der bei allen untersuchten Carbidproben als nahezu gleich gefundene Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes. Zwischen 25° und 125° ergibt sich bei allen Proben übereinstimmend folgende Beziehung zwischen spezifischem Widerstand und Temperatur:

$$\log \sigma_t = \log \sigma_0 (1 - 0,0012 \cdot t).$$

Der elektrische Widerstand des technischen Carbides nimmt also mit steigender Temperatur beträchtlich ab, und zwar in stärkerem Maße, als man es bei Graphit gefunden hat. Die überaus gute Leitfähigkeit von minderwertigem Carbid läßt sich anschaulich demonstrieren, wenn man stäbchenförmigen Stücken mittels geeigneter Fassungen elektrischen Strom von passender Spannung zuführt. Die Stäbchen erwärmen sich durch die Joulesche

Wärme, die Temperatur kann bis zur blendenden Weißglut und zum Durchschmelzen getrieben werden. Mit Leichtigkeit läßt sich auch ein Lichtbogen zwischen zwei gut leitenden Carbidstücken zünden und brennen. Bei höherprozentigen Carbidsorten ist der Widerstand so groß, daß die gewöhnliche Netzspannung (200 Volt) keinen nennenswerten Stromdurchgang zustandebringt. Man kann aber auch eine solche „Carbidlampe“ zum Leuchten bringen, wenn man das Stäbchen mittels einer Bunsenflamme anheizt. Setzt man auf eine mehrere Quadratzentimeter große geschliffene Carbidfläche nadelförmige Elektroden auf, so sieht man meistens, wie der Strom nicht die kürzeste Verbindungslinie zwischen den beiden Kontaktpunkten wählt; ebenfalls ein Zeichen

Fig. 10. 60%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.Fig. 11a. 57%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

Wärme, die Temperatur kann bis zur blendenden Weißglut und zum Durchschmelzen getrieben werden. Mit Leichtigkeit läßt sich auch ein Lichtbogen zwischen zwei gut leitenden Carbidstücken zünden und brennen. Bei höherprozentigen Carbidsorten ist der Widerstand so groß, daß die gewöhnliche Netzspannung (200 Volt) keinen nennenswerten Stromdurchgang zustandebringt. Man kann aber auch eine solche „Carbidlampe“ zum Leuchten bringen, wenn man das Stäbchen mittels einer Bunsenflamme anheizt. Setzt man auf eine mehrere Quadratzentimeter große geschliffene Carbidfläche nadelförmige Elektroden auf, so sieht man meistens, wie der Strom nicht die kürzeste Verbindungslinie zwischen den beiden Kontaktpunkten wählt; ebenfalls ein Zeichen

<sup>11)</sup> Ruff u. Förster finden in einem technischen Carbid bis zu 15 % „Unlösliches, vor allem graphitischen Kohlenstoff“; wir haben so hohen Graphitgehalt bei keiner der untersuchten Proben feststellen können.

chen dafür, daß die Struktur des Carbides für die Richtung der besten Leitfähigkeit von Bedeutung ist.

Der vergleichsweise hohe Widerstand von 94% igem Carbid drängt ebenfalls die Frage auf, ob chemisch reines  $\text{CaC}_2$  wirklich Leiter des elektrischen Stromes ist. Man kennt aus der Literatur<sup>12)</sup> bereits einen Fall, wo bei einem technischen Produkt, nämlich Carborundum, das allgemein als guter Leiter gilt, die Leitfähigkeit nicht dem reinen Stoff, Siliciumcarbid, zukommt; letzteres vielmehr bei Zimmertemperatur sich als Isolator erweist. Dieser Befund konnte von uns an durchsichtigen Carborundplatten bestätigt werden. Die Ursache der guten Leitfähigkeit von verunreinigtem, technischen Siliciumcarbid dürfte also wohl in einem mehr oder weniger hohen Gehalt an einer gut leitenden Verunreinigung (metallisches Silicium oder Graphit) liegen. Um zu entscheiden, ob



Fig. 11 b. 57%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

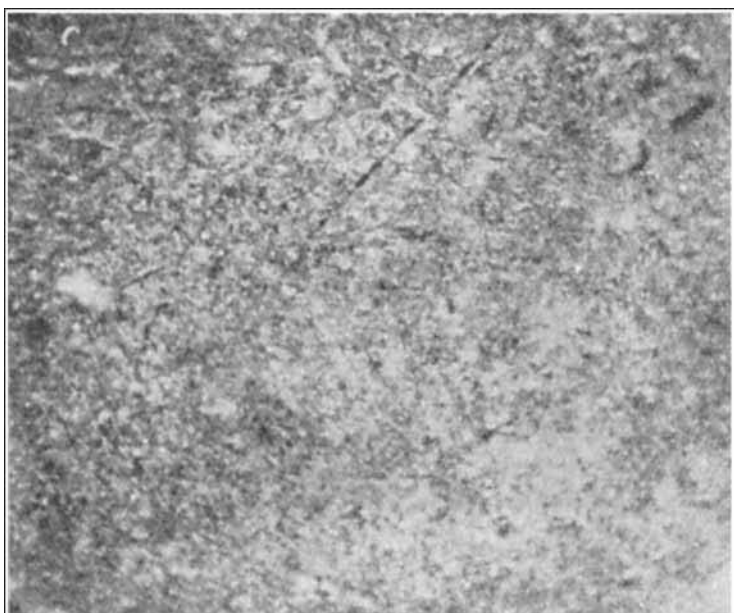


Fig. 11 c. 57%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

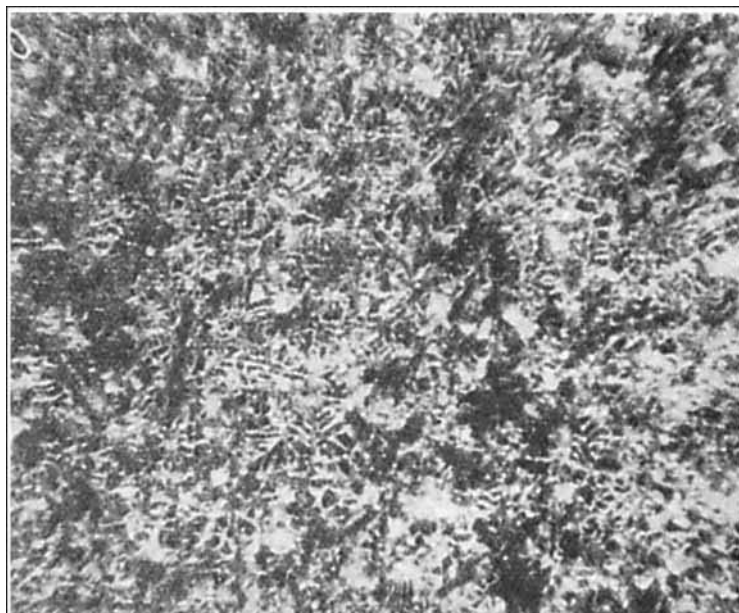


Fig. 12 a. 44%  $\text{CaC}_2$ . 32 X.

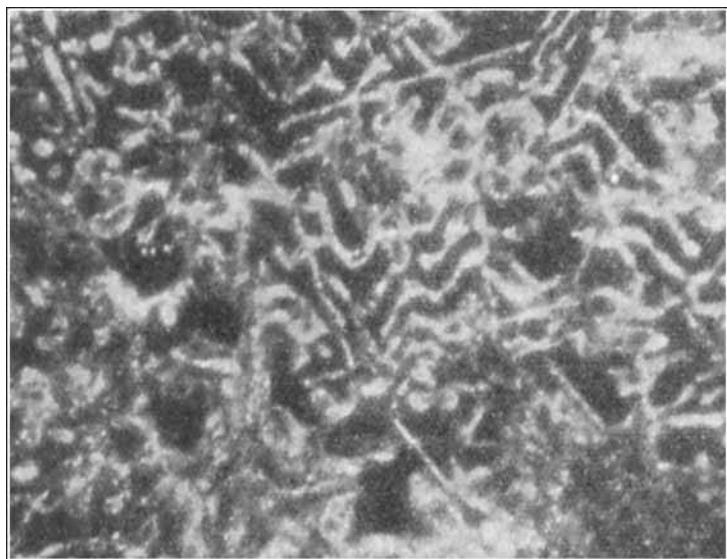


Fig. 12 b. 44%  $\text{CaC}_2$ . 100 X.

beim Calciumcarbid ein ähnlicher Fall vorliegt, sind Versuche zur Darstellung und Messung von chemisch reinem Calciumcarbid beabsichtigt, über die später berichtet werden soll.

#### 4. Die Azotierungsgeschwindigkeit von technischem Calciumcarbid.

Es ist eine in der Kalkstickstoffindustrie oft beobachtete, aber auch unstrittene Erscheinung, daß höchstwertiges Carbid gegenüber einem solchen von etwa 70—75% eine geringere Azotierungsgeschwindigkeit zeigt. Man stellt auch in den Kalkstickstoffabriken absichtlich Carbid von nicht allzu hohem  $\text{CaC}_2$ -Gehalt her. In den Kreisen der Kalkstickstoffhersteller sind auch Vermutungen ausgesprochen worden, daß dieser auffallende Unterschied in der Azotierungsgeschwindigkeit auf gewisse noch unbekannte Kristall- oder Struktureigentümlichkeiten zurückgeführt werden müsse. Betrachtet man die hier wieder-

<sup>12)</sup> Friedrich u. Sittig, loc. cit.



gegebenen Schliffbilder, so könnte man verstehen, warum gerade das schlechtere Carbid sich merklich schneller azotieren läßt. Die feine, teilweise eutektische Verteilung bietet eben dem zugesetzten Flußmittel bzw. dem Stickstoff eine abnorm viel größere Oberfläche, als dies bei etwa 90%igem Carbid der Fall ist. Daran ändert die vorherige Vermahlung des Carbides dann nur wenig, wenn sie nicht so weit getrieben ist, als es der mittleren Korngröße des  $\text{CaC}_2$  entspricht.

Der mittlere Korndurchmesser in Bild 6 (entsprechend einem Carbid von 75%  $\text{CaC}_2$ ) ergibt sich zu rund  $\frac{1}{30}$  mm. Die Mahlfeinheit des zur Azotierung gelangenden Carbides entspricht einem Sieb von 4–5000 Maschen pro Quadratcentimeter, d. h. einem Korndurchmesser von  $\frac{1}{10}$  mm.

In einer im Gange befindlichen Arbeit sollen diese Verhältnisse näher studiert und auch Konsequenzen geprüft werden, die sich aus der eben entwickelten Anschauung ergeben. [A. 203.]

## Über die Ölkreide bei Heide i. Holstein.

Von GUSTAV KEPPELER und JÜRGEN SCHMIDT.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für technische Moorverwertung an der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 5. Nov. 1925.)

Bei dem Dorfe Hemmingstedt bei Heide in Holstein kommt rein örtlich ein Kreidehorst bis fast an die Oberfläche der Diluviumdecke herauf. Er ist in seinen oberen Schichten mit Erdöl durchtränkt. Zwei Bohrungen<sup>1)</sup> bei Fiel (etwa 2 km östlich, 756 m) und bei Wöhrden (etwa 3 km westlich, 888 m) berührten nur die Oberfläche der Kreide. Das Gestein ist in bergfrischem Zustand braun bis schwarz und bei hohem Ölgehalt fast plastisch. Der Ölgehalt schwankt etwa zwischen 10% und 20%. Unsere eigenen Bestimmungen ergaben an reichen Stellen bis zu 18% Öl. An der Luft gibt die Kreide zugleich mit der Bergfeuchtigkeit Teile des Öls ab und wird dadurch hart und bröckelig.

Zur Charakterisierung der Ölkreide durch Gewinnung des Erdöls daraus wurden folgende drei Wege beschritten:

1. Es wurde versucht, die Kreide mittels Salzsäure zu entfernen, doch konnte hier kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Es gelang nicht, das sich sammelnde Öl gänzlich von Kreide und Gangart zu befreien, weil die Benetzung der im Öl eingeschlossenen Kreide immer geringer wird, je mehr der Ölgehalt sich anreichert.
2. Das Öl wurde mit Benzol in der Kälte extrahiert, und dieses auf dem Wasserbade mit Wasserdampf wieder abgetrieben. Dadurch wurde ein schweres, schwarzes Öl mit rotbrauner Fluoreszenz gewonnen. Im folgenden ist es kurz „Extraktöl“ genannt. Die extrahierte Kreide ist weiß und fast frei von organischer Substanz (< 0,1%).
3. Mit der Kreide wurden vier Schwelversuche angestellt. Diese sollten einmal überhaupt zeigen, wie sich das Öl bei der Schwelung verändert. Dann jedoch sollte auch der Einfluß von Wasserdampf, Kohlensäure und Wasserstoff auf die Schwelung beobachtet werden. So wurden vier Schwelöle (I–IV) erhalten. Diese sind sämtlich grün und zeigen rotbraune Fluoreszenz.

Die bei diesen Schwelungen erhaltenen Öle wurden

eingehend untersucht. Zum Vergleich mit diesen Ölen wurden in gleicher Weise „Sickeröl“ und „Schwelöl“ von Heide untersucht.

Das Sickeröl tropft an besonderen Stellen, anscheinend dort, wo die anstehende Kreide tonreicher ist, aus der Kreide aus und sammelt sich in der Pumpenkammer und wird von dort von Zeit zu Zeit hochgepumpt.

Das Schwelöl entstammte dem normalen Betrieb in Heide, wo es im Schachtofen im Strom heißer Verbrennungsgase aus Generatorgas erschwelt wird. Im folgenden ist zur Unterscheidung dieses Öl durchweg kurz „Heideöl“ genannt.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes in der Kreide erwies sich folgender Weg als praktisch und zuverlässig. Der Wassergehalt wurde im Apparat Aufhäuser<sup>2)</sup> mit Xylol bestimmt, doch wurde bei seiner Apparatur nicht der eingeschliffene Kolben, sondern ein weithalsiger verwandt, der die Einführung eines Goochtiiegels mit einer Extraktionshülse gestattete. Die Extraktionshülse wurde mit 25 g Ölkreide gewogen. Der Goochtiiegel enthielt ein Papierfilter. Das ganze war mit einer Drahtschlinge an dem Abschlußkorken befestigt, der jetzt die Stelle des Glasschliffes vertrat. Bei der Wasserbestimmung extrahiert nun das zurückfließende Xylol die Kreide, was 1–1½ Stunden beansprucht. Dann liest man den Wassergehalt ab und trocknet den Goochtiiegel samt Extraktionshülse und wägt zurück. Da leicht feine Kreideteilchen mit in den Kolben gespült werden, ist es nötig, den Xylolextrakt noch über ein gewogenes Filter durch eine gutschauende Nutsche zu filtrieren, und dieses Filter zurückzuwägen. Man erhält also:

- a) % Wasser,
- b) % Kreide,
- c) % Öl (als Differenz gegen 100).

### Schwelversuche.

Apparatives. Die Schwelversuche wurden in der in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Ein Versuch wurde ohne Zusatz angestellt. Ferner wurden Kreideproben im Strom von Wasserdampf, von Kohlensäure und von Wasserstoff geschwelt.

Der Schwelbehälter (B) des Ofens (O) war ein Stahlrohr von 25 cm Länge und 15 cm Durchmesser und faßte 4 kg Ölkreide. Der Deckel und der Boden waren eingeschweißt. Der Deckel trug einen abschraubbaren Kopf, durch den die Ölkreide eingefüllt wurde. Durch den Kopf gingen die Gaszuführung (G) und das Thermoelement (Th E). Durch den Boden ging das weite Abzugsrohr (A) für die Schweldämpfe, das beim Versuch I einen mit Schlitzen versehenen Einsatz (E) hatte. Bei den drei anderen Versuchen mußte dieser jedoch fortbleiben, da sonst die erforderliche innige Berührung der Zusatzgase mit dem Schwelgut nicht erreicht worden wäre. In diesen Fällen war das Abzugsrohr nur mit einer niedrigen siebartigen Kuppe bedeckt, auf der die Kreidebeschickung lag. Geheizt wurde der Ofen von außen mittels elektrischer Widerstandswickelung, die auf einem besonderen, den Schwelbehälter in geringem Abstand umschließenden Rohr aufgewickelt war. Zur Isolierung nach außen war der ganze Ofen noch mit Kieselgur in ein Blechgefäß verpackt.

Die Öldämpfe werden (Abb. 2) erst im Eisenrohr (L) durch die Außenluft dann durch den Wasserkühler (K) gekühlt. Die Kondensate sammeln sich in C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>. Die Schwelgase werden in W<sub>1</sub> und W<sub>2</sub> mittels Cadmiumacetat vom Schwefelwasserstoff befreit und gehen durch die Gasuhr (U) zum Abzug. Bei dem Schwelversuch mit Kohlensäure wurde hinter der Gaswäsche eine Batterie von sieben Natronkalktürmen (T<sub>1</sub> bis T<sub>7</sub>) eingeschaltet zur Absorption der Kohlensäure. Freilich wurde so die im Versuch gebildete Kohlensäure mit entfernt, so daß die gefundene Gasmenge um diese zu gering ist.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Wolff, Erdgeschichte Schleswig-Holsteins. Adloff, Altona-Ottensen.

<sup>2)</sup> Aufhäuser, Z. ang. Ch. 36, 197 [1923].