**6. Ueber den Uebergang der Kohle
aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand;
von Georg Brion.**

§ 1. Einleitung.

Während die graphitischen Kohlen leiten, sind sämtliche feste Kohlenstoffverbindungen ebenso wie Diamant, reine Holz- und Steinkohle Nichtleiter der Electricität. Es ist nun aus der Leuchtgas- und Glühlampenfabrication bekannt, dass alle verkohlten Substanzen leitend werden, wenn sie unter Luftausschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden sind. Es schien von Interesse, zu untersuchen, bei welcher Temperatur und in welcher Weise dieser Uebergang der Kohle aus der nichtleitenden in die leitende Modification vor sich geht.

§ 2. Voruntersuchungen.

Das Material bildeten verschiedene Papiersorten, welche in Kohlenpulver eingebettet und von eisernen Cylindern umgeben, verschiedenen Graden der Rothgluth ausgesetzt und nach Erkalten auf ihre Leitungsfähigkeit untersucht wurden. Hierbei zeigte sich, dass erst, wenn die Papierstreifen eine starke Rothgluth durchgemacht hatten, eine merkliche Leitung eintrat. Langes Erhitzen schien keinen wesentlichen Einfluss auszuüben, da Papierfasern, die kaum 5 Minuten einer intensiven Rothgluth ausgesetzt waren, nach Erkalten gute Leitung zeigten, während andere Fasern nach 2 Stunden ständigen Glühens so gut wie Nichtleiter blieben.

Quantitative Messungen liessen sich mit diesem Material nicht gut ausführen, so rein man das Papier auch nahm, wegen der Unhomogenität und Brüchigkeit der Fasern. Unverhältnissmässig bessere Resultate wurden mit Bambus- und Cellulosefasern erzielt, wie sie zur Glühlampenfabrication gebraucht werden, und welche ich in entgegenkommendster Weise von der Allgemeinen Deutschen Electricitätsgesellschaft erhielt; aber auch da konnte ich mit dem Schmiedefeuer ebensowenig wie mit einer Gasmuffel genaue Resultate erzielen, da die

Erhitzung zu ungleichmässig war. Es wurde deshalb in Ermangelung eines Siemens'schen Regenerativgasofens, wie sie in den Glühlampenfabriken gebraucht werden, ein seiner Zeit von Prof. Braun zu pyrometrischen Untersuchungen angewandter Muffelofen¹⁾ aus Chamotterde benutzt, mit dem man allerdings nicht sehr hohe Temperaturen erreichte (ca. 1060° C.), der dagegen den grossen Vorthail bot, dass man eine gleichmässige und leicht zu messende Temperatur im Innern des Ofens erhielt.

§ 3. Widerstandsmessung.

Bevor wir zu den Versuchen selbst übergehen, müssen wir uns mit der Widerstandsmessung der Fasern befassen, da, wie bekannt, manche Messungen auch bei der gut leitenden graphitischen Kohle aus dem Grunde falsch²⁾ ausgefallen sind, weil die Uebergangswiderstände eine gewisse Grösse überschritten hatten.

Die zu lösende Frage, in ihre einfachste Fassung gebracht, war folgende:

„Wie gross ist das Potentialgefälle einer in einen Stromkreis eingeschalteten Faser zwischen zwei beliebig gewählten Punkten *A* und *B* derselben?“

Streng genommen hätte man noch eine Correction³⁾ anzubringen, um daraus den wahren Widerstand einer Faser von betreffendem Querschnitt und Länge zu berechnen; da jedoch beim sämmtlichen von mir untersuchten Material der Radius des Querschnittes gegen die Länge der Faser klein war, so konnte die betreffende Correction vernachlässigt werden.

Die Hauptschwierigkeit lag in der Auffindung eines sicheren Contactes und in der durch die Contactwiderstände bedingten Unsicherheit der Messungen.

Als Methoden kamen zunächst die von Kirchhoff und von Fr. Kohlrausch⁴⁾ in Betracht. Bei dem Differential-

1) F. Braun, Electrotechn. Zeitschr. 9. p. 3. Sept. 1888, woselbst sich eine Abbildung der Muffel befindet.

2) Vergl. Muraoka, Wied. Ann. 13. p. 307. 1881.

3) Kirchhoff, Wied. Ann. 11. p. 811. 1880; Wiedemann, Electricitätslehre. 1. p. 431. 1893.

4) F. Kohlrausch, Leitfaden, 6. Aufl. p. 232. 1887.

galvanometer im Nebenschluss (Kirchhoff) erhalten wir, wenn wir mit:

w den Widerstand der Faser;

R den abgelesenen Rheostatenwiderstand;

W den Widerstand jeder Galvanometerspule;

α und β die bei A und B auftretenden Uebergangswiderstände der Faser zu den Galvanometerspulen bezeichnen:

$$w = R \left(1 + \frac{\alpha + \beta}{W} \right).$$

Wir erhalten also stets zu kleine Werthe für den Widerstand der Faser und haben absolut kein Maass für die erreichte Genauigkeit; es konnten also, da — wie sich später herausstellte — die Uebergangswiderstände α und β unter Umständen grosse Werthe annehmen, das zweite Glied des Klammerausdruckes nicht vernachlässigt werden, in Folge dessen die Methode für meine Zwecke unbrauchbar war.

Die Kohlrausch'sche Methode¹⁾ des übergreifenden Nebenschlusses ist blos in denjenigen Fällen anwendbar, wo erstens die Uebergangswiderstände α und β klein sind, zweitens die Zuleitungen zum Element und zum Rheostaten verschwindenden Widerstand haben; was in meinem Fall, wo nothwendig der Strom durch die ganze Faser hindurchgehen musste, auf keine Weise zu erreichen war.

In der That ergab die Methode, auf meine Kohlenfasern angewandt, keine genügend übereinstimmenden Resultate; die besten in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben, wenn wir mit R_1 und R_2 die beiden Rheostatenwerthe für w bezeichnen:

$$R_1 = 427,2 \text{ S. E.}$$

$$R_2 = 424,2 \text{ S. E.}$$

Häufig gingen jedoch infolge irgend welcher Zufälligkeiten (der Hauptsache nach von unsicheren Contacten) die zwei Werthe viel beträchtlicher auseinander.

Dieses Ergebniss veranlasste mich, eine Modification der Kohlrausch'schen Methode auszuarbeiten, welche eine genaue Messung auch dann gestattet, wenn die oben erwähnten Voraussetzungen nicht erfüllt sind, die also insbesondere auch bei

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 20. p. 76. 1883.

bedeutenden Uebergangswiderständen noch anwendbar bleibt. Im wesentlichen besteht mein Verfahren darin, dass die Uebergangswiderstände α und β *veränderlich* gemacht und so justirt werden, dass der Unterschied zwischen R_1 und R_2 bis zu jeder gewünschten Grenze verkleinert werden kann.

A. Methode der Widerstandsmessung.

Ich schaltete die auf ihren Widerstand zu messende Faser mit einem Rheostaten in denselben Strom ein (Fig. 1); Abzweigungen zum Hauptstrome wurden in entgegengesetzter Richtung durch die beiden Hälften eines Differentialmultipliers von grossem Widerstande W einerseits von zwei beliebigen Punkten A und B der Faser, andererseits von den Enden A' und B' des Rheostaten geführt; derart, dass die

Anfangspunkte A und A' des zu messenden Widerstandes und des Rheostaten mit der einen Spule, die Endpunkte B und B' mit der anderen Spule verbunden waren. Die Multiplierrollen waren auf gleichen Widerstand gebracht und übten auf die Nadel bei gleichem Strome gleiches Drehungsmoment aus.

Bezeichnen wir die bei der Theilung in A durch die eine Galvanometerspule fliessende Stromstärke mit I , die durch die Faser fliessende mit i , so ist leicht ersichtlich, dass auch die durch den Rheostaten fliessende gleich i ist, wenn die Nadel in Ruhe bleibt. Die Stromstärke i_0 auf der Leiterstrecke BA' ist gleich $\pm (i - I)$ je nach der Stromrichtung. Bezeichnen wir ferner den Widerstand der Faser von einem Ende bis A mit x , von B bis zum anderen Ende mit y , den zu messenden Theil AB mit w und den entsprechenden Rheostatenwiderstand mit R_1 , seien ferner die Uebergangswiderstände bei A und B mit α und β bezeichnet. so erhalten wir nach den Kirchhoff'schen Regeln:

Für den Stromkreis $AP A' B A$:

$$(W + \alpha) \cdot I = w i \pm y (i - I).$$

Für den Stromkreis $B' Q B A' B'$:

$$(W + \beta) \cdot I = R_1 i \pm y (i - I).$$

Durch die Elimination von I und i ergibt sich:

$$(1) \quad \frac{W + \alpha \pm y}{W + \beta \pm y} = \frac{w \pm y}{R_1 \pm y}.$$

Bringen wir nun (Fig. 2) die Stromquelle zwischen B und A' und ersetzen die Stelle, wo sich die Stromquelle vorher befand, durch einen Leitungsdraht, so wird wie vorher, wenn wir im Falle der Nulllage den nunmehr eingeschalteten Rheostatenwiderstand mit R_2 bezeichnen:

Im Kreis $A' P A B' A'$:

$$(W + \alpha) \cdot I' = R_2 i' \pm x (i' - I').$$

Im Kreis $B Q B' A B$:

$$(W + \beta) \cdot I' = w i' \pm x (i' - I').$$

Durch Elimination von I' und i' ergibt sich:

$$(2) \quad \frac{W + \alpha \pm x}{W + \beta \pm x} = \frac{R_2 \pm x}{w \pm x}.$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt nun:

Ist $\alpha > \beta$, so ist nach (1) $w > R_1$

„ „ „ (2) $w < R_2$

Ist $\alpha < \beta$, „ „ „ (1) $w < R_1$

„ „ „ (2) $w > R_2$.

Also liegt stets der wahre Werth zwischen den zwei abgelesenen Rheostatenwerthen R_1 und R_2 .

Der dabei erreichte Vortheil einer Einschliessung des wahren Werthes zwischen zwei Grenzen ist deshalb so werthvoll, weil nicht allein die α und β , sondern alle etwa im ganzen Stromkreis auftretenden Uebergangswiderstände sich compensiren.

Da dieser letzte Punkt auf den ersten Blick vielleicht sonderbar erscheinen mag, so will ich neben der direct aus den Formeln (1) und (2) abzulesenden Folgerung noch eine mehr anschauliche geben, zumal da sich hieran die weiteren Vereinfachungen anknüpfen.

Bezeichnen wir der grösseren Klarheit wegen bei der ersten Schaltung den Rheostatenzweigstrom mit i_0 , den Strom in der Spule Q mit I_0 , zur Unterscheidung von i und I , bei der zweiten Schaltung den Rheostatenzweigstrom mit i'_0 und den Strom in der Spule Q mit I'_0 , so haben wir unter anderem im Fall der Nulllage die *nothwendige* Bedingung:

$$(a) \quad \frac{i}{I} = \frac{i_0}{I_0},$$

$$(b) \quad \frac{i'_0}{I'} = \frac{i'}{I'}.$$

Tritt nun irgendwo (Fig. 3) in der Leitung z. B. bei ϕ

zwischen A und P ein Contactfehler auf, so ändert sich infolge dessen im Fall der ersten Schaltung das Verhältniss i/I ; es wird grösser: es muss also nach Gleichung (a) zur

Aufrechterhaltung der Nulllage auch i_0/I_0 grösser gemacht werden, was durch eine *Verminderung* des Rheostatenwiderstandes erreicht wird. Bei der zweiten Schaltung (Fig. 4) wird dann i'_0/I' ebenfalls grösser, und damit die Nulllage bestehen bleibt, muss einfach nach Gleichung (b) i'_0 kleiner, d. h. der Rheostatenwiderstand *grösser* gemacht werden.

Es entspricht also einer *Verminderung* des Rheostatenwiderstandes im einen Fall, eine *Vermehrung* desselben bei der anderen Schaltung; es liegt also der wahre Widerstand zwischen beiden. Gleich werden beide nur dann, wenn $\alpha = \beta$

und darin liegt gerade die Möglichkeit zu weiteren Vereinfachungen und zur erhöhten Genauigkeit.

Durch Regulirung der Contactwiderstände α und β kann man sonach den Unterschied zwischen R_1 und R_2 unter jegliche gewünschte Grösse herunterdrücken. Principiell stehen sich nun in der Hinsicht zwei Methoden gegenüber; entweder können in den Stromkreis regulirbare Hülfs widerstände eingeschaltet werden und es wird solange probirt, bis der Unterschied zwischen R_1 und R_2 unter die gewünschte Grösse tritt, oder aber man verändert durch Druckänderungen den Grad der Berührung bei A und B , und infolge dessen auch den Uebergangswiderstand. Die Befürchtung, dass durch solche Druckänderungen kein fester Uebergangswiderstand, sondern nur ein mit der Zeit und der geringsten Erschütterung veränderlicher erzielt wird, ist nicht eingetroffen, da eine Faser, welche ursprünglich zeigte:

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 322,2 \\ R_2 = 328,2 \end{array} \right. \\ \text{nach einer halben Stunde } \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 320,9 \\ R_2 = 327,1 \end{array} \right. \\ \text{nach vier Stunden } \left\{ \begin{array}{l} R_1 = 320,4 \\ R_2 = 327,0 \end{array} \right. \end{array}$$

ergab, ohne dass während der Zwischenzeit irgend welche Manipulation am ganzen Apparat vorgenommen worden wäre.

Ein Grund, die Widerstände α und β durch den Druck nicht zu sehr herabzusetzen, obgleich die Empfindlichkeit des Verfahrens dadurch erhöht würde, war gegeben durch die Natur der zu messenden Fasern, die trotz aller Vorsicht sehr zerbrechlich sind und denen nicht zu viel zugemuthet werden durfte.

Als Beleg für meine Behauptung, dass man durch diese künstliche Gleichmachung der Widerstände α und β , welche übrigens bei meinen späteren Versuchen stets durch eine Verbindung beider besprochenen Methoden erreicht wurde, den Fehler unterhalb jeder gewünschten Grösse herabdrücken konnte, sei noch erwähnt, dass ich mit Leichtigkeit die Grenzen innerhalb $\frac{1}{10}$ Proc. des Gesamtwiderstandes einschloss, obgleich weder das Galvanometer besonders empfindlich, noch die Stromstärke (2 Daniell) gross war. So erhielt ich z. B.

durch Interpolation der Ausschläge, da der von mir benutzte Rheostat bloß $\frac{1}{10}$ Einheiten angab:

$$R_1 = 89,43 \text{ S. E.}$$

$$R_2 = 89,45 \text{ S. E.}$$

Endlich sei noch erwähnt, dass man durch Combination der zuerst erwähnten Kirchhoff'schen Methode mit der eben auseinandergesetzten die Uebergangswiderstände α und β ziemlich einfach berechnen könnte, was ich aber im Hinblick auf die grosse Veränderlichkeit derselben und auf das geringe Interesse bei meinen Untersuchungen nicht weiter verfolgt habe.

B. Ausführung der Widerstandsmessungen.

Die Fasern wurden auf eine ebene, gut getrocknete horizontale Holzplatte gelegt (Fig. 5). Die Verbindung der Faser

mit dem Element und dem Rheostaten geschah durch zwei an beiden Enden der Faser aufliegende Messingklötzchen *E* und *F*, die Verbindung mit dem Galvanometer durch zwei parallele, auf die Faser leicht federnde Nickeldrähte, welche in ihrem gegenseitigen Abstand durch zwei Stäbchen einer nichtleitenden Substanz gehalten wurden. Bei den späteren Versuchen konnte jeder Draht für sich in einer Verticalebene auf- und abwärts bewegt und infolge dessen auch die Ueber-

gangswiderstände α und β verändert werden; und zwar, wie aus der obenstehenden Figur ersichtlich, auf folgende Weise:

Die Schrauben M und N hatten in der Mitte eine verticale Oeffnung, sodass die Nickeldrähte sich eben darin bewegen konnten; durch die Abwärtsbewegung der Schraubennutter wurden die Nickeldrähte herunter gedrückt und dadurch der Contact bei A bez. B fester; der Schraubengang war natürlich möglichst flach, um geringe Contactänderungen hervorbringen zu können.

Der gegenseitige Abstand der zwei Contactpunkte A und B der Faser mit den Nickeldrähten betrug bei allen Messungen 17 mm.

Die Hülfs widerstände H waren zwischen A und P und B und Q in Form von zwei Rheostaten eingeschaltet; der Widerstand jeder Multiplicatorrolle betrug 2975 S. E. Das Galvanometer war ein gewöhnliches Wiedemann'sches. Die Verbindung des Rheostaten und der Faser mit dem Element geschah der Umschaltung wegen wie bei Kohlrausch, durch eine gewöhnliche Wippe.

§ 4. Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung diente das Thermoelement von Le Chatelier aus Platin gegen eine Legirung von 90 Proc. Platin und 10 Proc. Rhodium; die beiden Drähte waren durch feine Pfeifenröhren geführt und gemeinsam von einer 1 cm dicken Porzellanröhre umgeben, um die Spitze gegen etwaige Einwirkung der von der Kohle bei der Destillation sich abscheidenden flüssigen oder gasförmigen Bestandtheile zu schützen. Die beiden Enden des Elements tauchten in zwei isolirte Quecksilbernäpfe, welche von einem Wasserbad von 13° umgeben waren. Die Aichung des Thermoelements geschah durch Vergleichung mit dem Braun'schen Pyrometer.¹⁾ Wie zu erwarten war, wuchs die thermoelectrische Kraft des Elements von circa 400° C. an linear mit der Temperatur. Als Galvanometer diente dasselbe Wiedemann'sche, wie zu den Widerstandsmessungen; zu diesem Zweck war eine weitere Spule von 240 Windungen eingeführt; ausserdem befand sich in dem Stromkreis ein Ballastwiderstand 8 S. E.

1) Braun, Electrotechn. Zeitschr., I. c.

§ 5. Behandlung der Kohlenfasern.

Der von mir benutzte Ofen, in welchem die Kohlenfasern ausgeglüht wurden, hatte auf beiden Seiten cylindrische Canäle, welche eine Oeffnung von 4 cm im Quadrat besaßen und durch welche eine 4 cm dicke Porzellanröhre eingeschoben wurde; beide Enden der Röhre ragten um ca. 20 cm aus dem Ofen heraus. Als Brennmaterial diente gut getrocknetes Buchenholz, mit welchem ich eine Temperatur von 1060° C. im Innern der Porzellanröhre erreichen konnte. Von der einen Seite wurde das Thermoelement bis zur Mitte der Röhre eingeführt und getrocknete Kohlensäure eingeleitet, von der anderen ein Porzellanschiffchen mit Kohlenfasern bis dicht unter die Spitze des Elements. Die Fasern wurden zunächst in feinem Kohlenpulver eingebettet und von einer Kohlensäure-Atmosphäre umgeben, unter langsamer Steigerung der Temperatur bis zur schwachen Rotgluth ungefähr 10 Stunden hindurch ausgeglüht. Wurde der Process zu schnell ausgeführt, so wurden die Fasern brüchig und durch den leichten Druck der Messingklötzchen und Metallfedern beschädigt. Beim Herausnehmen aus dem Ofen ergab sich keine Leitung der Fasern; nunmehr konnten sie einer plötzlichen Temperaturerhöhung ausgesetzt werden, ohne dass man eine Beschädigung oder Tordirung derselben zu befürchten gehabt hätte.

§ 6. Bereitung leitender Kohlenfasern durch Glühen.

Nach diesem einleitenden Verkohlungsprocess des Rohmaterials wurden die Fasern in Porzellanschiffchen in die Röhre eingeführt und ungefähr 15—20 Min. im Ofen gelassen unter möglichster Innehaltung derselben Temperatur durch Regulirung der Heizung und des Luftzuges, was allerdings nicht immer mit aller Strenge durchzuführen war. Die Fasern wurden möglichst schnell herausgezogen, ihr Widerstand gemessen und dann einer höheren Temperatur ausgesetzt. Bei der unten folgenden Tabelle I bedeuten die Klammern, dass verschiedene Fasern von demselben Material bei der in der zweiten Verticalreihe angegebenen Temperatur gemessen wurden. Der Grund der starken Abweichungen des Widerstandes der einzelnen Fasern voneinander — besonders bei

niedrigeren Temperaturen — liegt zum grössten Theil in der Unhomogenität des Materials, in etwaigen Beobachtungsfehlern und in der zur Zeit dieser Messungen mir noch nicht bekannten Thatsache, dass die Fasern nach Erkalten mit der Zeit ihren Widerstand vergrössern; übrigens dürfen uns diese Abweichungen nicht sehr wundern, da ja selbst in den Glühlampenfabriken, wo doch die Fasern einer viel höheren Temperatur ausgesetzt werden, Unterschiede des Widerstandes bei den einzelnen Fasern vorkommen. Die Dicke der geglühten Fasern wurde mit einem Ocularmikrometer gemessen.

Tabelle I.

Temperatur		Widerstand in S. E. bei Zimmertemperatur von		
Galvanometer- ausschläge vom Thermoelement in Scalentheilen	Celsius Scala	Breiten Bambusfasern Breite: 1,6 mm Dicke: 0,15 mm	Dicken, runden Cellulosefasern Durchmesser: 0,45 mm	Dünnen, runden Cellulosefasern Durchmesser: 0,24 mm
250	695°	Kaum merkliche Leitung		
270	735	{ 10 400 9 800	{ 8 500 6 900 8 400	über 10 . 000
275	745	6 200	{ 7 100 5 800	
285	765		830	
290	780	970	{ 620 790 835	{ 3 400 3 600 3 300
300	800	{ 345 310	{ 600 450 480	
310	820	{ 147 153	{ 195 198 189	{ 730 770 745
360	920	{ 71 68	{ 89 95 88	{ 350 380 370
390	980	{ 45 42	{ 60 58 61	
430	1060	{ 37 33	{ 56 48 53	{ 198 190 195

Die Zahlen der Tabelle I zeigen, dass der Uebergang in den leitenden Zustand ausserordentlich rasch vor sich geht.

Fig. 6

Die Fig. 6, in welcher die Temperatur als Abscisse, der Widerstand als Ordinate aufgetragen ist, erläutert für die breite Bambus- und die dicken, runden Cellulosefasern dieses Verhalten.

Eine höhere Temperatur als 1060° C. wurde nicht erreicht; übrigens ergibt sich aus der Zahlen-tabelle sehr deutlich, dass der Widerstand mit noch höher werdender Temperatur immer weniger abnimmt und sich einem Grenzwert nähert.

§ 7. Rückfall in den nichtleitenden Zustand.

Fasern, welche etliche Zeit nach Erkalten gemessen wurden, zeigten auffallender Weise grösseren Widerstand als gleich nach dem Ausglühen.

Fig. 7

Da man zunächst auf Einwirkungen von Gasocclusion, welche ja bei frisch geglühter Kohle besonders stark ist, gefasst sein musste, so wurden Versuche in der Weise veranstaltet, dass direct nach dem Herausziehen der Fasern aus dem Ofen eine Faser in Petroleum getaucht wurde, während die übrigen an der Luft blieben. Der Versuch wurde mit Fasern ausgeführt, die zu verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt waren. Ob die Fasern lange (etliche Stunden)

erhitzt waren. Ob die Fasern lange (etliche Stunden)

der betreffenden Temperatur oder kurze Zeit (15'—20') ausgesetzt waren, schien auf den Rückfall ohne jeglichen Einfluss zu sein.

Tabelle II.

Die Versuche ergaben:

a) Bei schwach geglähten Fasern (höchste erreichte Temperatur 755° C.)

Zeit nach Erkalten	Runde, dicke Cellulosefaser an der Luft (Durchmesser: 0,44 mm)	Runde, dicke Cellulosefaser in Petroleum (Durchmesser: 0,44 mm)
Sofort	3 400	2 100
3 Stunden	5 100	3 200
18 "	9 000	5 000
100 "	über 10 000	9 400

b) Bei mässig geglähten Fasern (höchste erreichte Temperatur 770° C.)

Zeit nach Erkalten	Runde Cellulosefaser in Luft (Durchmesser: 0,44 mm)	Runde Bambusfaser an der Luft (Durchmesser: 0,30 mm)
Direct	830	3 400
45 Minuten	1 200	4 000
2 Stunden	1 550	4 940
40 "	2 500	5 900
100 "	2 800	6 400

c) Bei stark geglähten Fasern (höchste erreichte Temperatur 820° C.)

Zeit nach Erkalten	Runde Cellulosefaser in Luft (Durchm.: 0,44 mm)	Runde Bambusfaser in Petroleum (Durchm.: 0,30 mm)	Runde Bambusfaser an der Luft (Durchm.: 0,30 mm)
Sofort	119	—	260
2 Stunden	143	235	295
19 "	192	320	367
40 "	232	350	407

Diese Widerstandsänderung mit der Zeit wird durch die graphische Darstellung (Fig. 7) erläutert, in welcher die Zeit als Abscisse, der Widerstand als Ordinate aufgetragen ist.

Dass also die Absorption von Gasen eine vorwiegende Rolle spiele, ist hiernach wenig wahrscheinlich. Vielmehr wird man einen labilen Zustand der Kohle in der Modification annehmen müssen. Dass immerhin die mit der Zeit wachsenden Widerstände sich einer Grenze nähern, zeigen die vorhergehenden

Versuche; es bleibt nämlich unter allen Umständen ein gewisser Rest von Leitungsfähigkeit übrig, der aber desto geringer ist, je weniger hoch die Temperatur der Faser war.

Da diese sonderbare Erscheinung direct nach dem Erkalten am stärksten auftritt, so musste man darauf gefasst sein, dass schon während des Erkaltes, d. h. der plötzlichen Temperaturabnahme von 700° auf Zimmertemperatur, eine starke Zunahme des Widerstandes stattfindet; es musste also der Widerstand der Fasern bei den hohen Temperaturen selbst gemessen werden.

§ 8. Widerstand der Kohlenfasern bei hohen Temperaturen.

Die Hauptschwierigkeit bestand in der Auffindung eines sicheren Contactes. Das Anlöthen beider Enden der Kohlenfasern erschien nicht zweckmässig, schon aus dem Grunde, weil sich bei höheren Temperaturen der Contact lockert; auch die galvanoplastische Verkupferung war bei der Empfindlichkeit des Materials nicht gut möglich. Ich benutzte deshalb im wesentlichen die Art des Contactes, welcher früher in den Glühlampenfabriken gebraucht wurde¹⁾, nämlich eine Klebemasse aus gepulvertem Graphit und Gummi als Bindemittel. Die von mir bereitete Masse erwies sich als gut leitend. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: An beiden Enden eines Porzellanschiffchens wurde eine solche Klebemasse aufgetragen; in dieselbe tauchten die eisernen Zuleitungsdrähte zum Galvanometer, welche der besseren Isolirung halber durch feine Pfeifenröhren hindurchgingen. Die an beiden Enden des Porzellanschiffchens befindlichen Klebmassen waren zunächst direct durch die auf ihren Widerstand zu prüfende Faser verbunden; diese einfache Anordnung erwies sich jedoch als unbrauchbar, da sich beim Erkalten die Fasern sehr stark zusammenziehen und infolge dessen zerreißen. Um diesem Uebelstand abzuhelpen, wurden die Enden der Faser zunächst durch denselben Kitt mit zwei Spiralfedern und letztere dann mit der Klebemasse verbunden. In dieser Weise gelangen die Versuche recht gut, vorausgesetzt, dass ich nicht über eine Temperatur von 900° C. ging; darüber hinaus lockerte sich nämlich der Contact.

1) E. A. Krüger. Die Herstellung der electrischen Glühlampe p. 34. 1894.

Das Porzellanschiffchen nahm in der grossen Porzellanröhre gerade dieselbe Stellung ein, wie bei den früheren Versuchen. Die Widerstandsmessung geschah nach der gewöhnlichen Differentialmethode.

Die ersten Versuche bethätigten voll und ganz meine Erwartungen, insofern als bereits während der Abnahme der Temperatur im Ofen selbst der Widerstand der Fasern ausserordentlich stark zunimmt. Bei einer Temperatur von circa 680° C. war der Widerstand einer Faser bis auf 1700 S. E. gesunken. Ich liess nun die Faser im Ofen selbst sehr langsam erkalten und erhielt:

nach Minuten	Widerstand (S. E.)
0	1700
10	2700
29	5200
45	7600

Am folgenden Tag betrug der Widerstand weit über 10000 S. E. Bei erneuter Erwärmung begann dasselbe Spiel von neuem und hatte denselben Ausgang. Eine drei bis vier Stunden lange Innehaltung der höchsten Temperatur schien den Rückbildungsprocess in keinerlei Weise zu beeinflussen.

Tabelle III.

Runde Bambusfaser: Länge 10 mm Durchmesser 0,3 mm (Schnelle Feuerung)			Runde Cellulosefaser: Länge 15 mm Durchmesser 0,44 mm (Langsame Feuerung)		
Temperatur		Widerstand	Temperatur		Widerstand
Thermoelement	Celsiusgrade		Thermoelement	Celsiusgrade	
182	550	36 000	220	680	9 000
214	620	22 000	252	695	1 000
224	640	12 000	274	745	200
231	654	9 000	207	795	50
254	703	3 700	312	824	24
278	752	900	338	876	15
283	780	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 2em; margin-right: 5px;">{</div> <div> 400 200 110 </div> </div> </div>			

Die Klammer bedeutet eine Abnahme des Widerstandes während einer 20 Minuten dauernden Innehaltung derselben Temperatur.

Bei noch weiterer Temperaturerhöhung wächst der Widerstand der Faser wieder, ohne Zweifel infolge der Lockerung des Graphitkittes.

Die systematischen Versuche ergaben für die Abnahme des Widerstandes von noch nicht leitenden Fasern mit steigender Temperatur die in Tab. III angegebenen Resultate.

Um nun zu sehen, ob bei einer zweiten Erwärmung die Faser sich ebenso wie das erstemal verhalten würde, vorausgesetzt, dass durch die erste Erwärmung noch keine dauernde beträchtliche Leitung erzielt war, so wurde wie bei den vorhergehenden Versuchen die Faser während der Erwärmung gemessen, sodann im Ofen erkalten gelassen, und dann zum zweiten Mal erwärmt.

Die Versuche ergaben:

Tabelle IV.

Runde Bambusfaser: Länge 16 mm, Durchmesser 0,30 mm					
1. Feuerung			2. Feuerung		
Temperatur		Widerstand	Temperatur		Widerstand
Thermoelement	Celsiusgrade		Thermoelement	Celsiusgrade	
216	624	15 000	8		9 000
255	705	2 200	25		6 000
279	754	400	59		3 000
141	465	600	165	515	850
102	370	1 000	235	660	500
Am folgenden Morgen		üb. 10 000	260	715	400
			286	767	200
			299	798	120

Wie aus der Tabelle IV hervorgeht, ist der Verlauf bei der zweiten Feuerung *nicht* identisch mit dem bei der ersten. Es fragt sich nun, ob dies in der Natur der Kohle liegt oder dadurch bedingt ist, dass die Faser bei der ersten Feuerung eine bestimmte Leitungsfähigkeit erhalten hat, welche ihr Verhalten für sämtliche tiefer liegende Temperaturen bestimmt. War dies letztere der Fall, so musste sich die Faser bei der dritten genau so wie bei der zweiten Feuerung verhalten, wenn nur die Maximaltemperatur der ersten Feuerung beide Male nicht überschritten wurde. Versuche, welche in der Richtung mit mässig leitenden Fasern ausgeführt wurden, ergaben:

Tabelle V.

Dicke, runde Cellulosefaser
(Durchmesser 0,44 mm; Länge 12 mm)
zeigte bei Zimmertemperatur 247° S. E.; hatte bei der ersten Feuerung
eine Temperatur von 285 Scalentheilen erreicht.

II. Feuerung		III. Feuerung (am folgenden Morgen)	
Thermoelement	Widerstand	Thermoelement	Widerstand
64	470	71	350
70	380		
73	330		
88	295		
118	250	128	215
147	195	140	200
174	160	160	180
202	135	178	156
225	122		
Am folgenden Morgen	1490		

Hier habe ich die entsprechenden Temperaturen in Celsiusgraden nicht beigelegt, weil sie ohne Bedeutung sind und uns nur die relative Temperatur interessirt. Zu bemerken wäre hierbei noch, dass ich bei der II. Feuerung viel länger bei den niedrigen Temperaturen verbleiben musste, bis eine Constanz des Widerstandes eintrat, als bei der III. Feuerung, was leicht daraus zu erklären ist, dass der Widerstand noch nicht auf seinen endgültigen Werth gestiegen war, als bereits die III. Feuerung begann. Es geht also aus diesen letzten Versuchen hervor, dass der Widerstand der Fasern bei den verschiedenen Temperaturen nur von der höchst erreichten Temperatur abhängt und durch mehrmaliges Erhitzen unterhalb derselben nicht gesteigert wird.

§ 9. Einfluss der Zeit.

Die Frage, ob überhaupt die Dauer der Erwärmung auf den späteren Verlauf der Faser von Einfluss sei, konnte bei denjenigen Versuchen, bei welchen die Fasern erst nach Erkalten gemessen wurden, nicht entschieden werden, und erhielt ich innerhalb der Abweichungen der einzelnen Fasern voneinander dieselben Widerstände, ob ich nun die Fasern fünfzehn Minuten oder eine Stunde und länger der betreffenden

Temperatur aussetzte. Auch der Rückfall in den nichtleitenden Zustand wurde — wie schon früher erwähnt — in keiner Weise durch langes, drei bis vier Stunden dauerndes Innehalten derselben Temperatur vermindert. Dass jedoch die Faser immerhin eine gewisse Zeit braucht, um den der betreffenden Temperatur entsprechenden Widerstand zu erhalten, zeigt die Tabelle III, wo die Faser während 20 Minuten der Temperatur 780° C. ausgesetzt, ihren Widerstand von 400 auf 110 S. E. verminderte. Um zu sehen, ob vielleicht bei der einer beginnenden Leitung entsprechenden Temperatur während der Erhitzung eine Aenderung des Widerstandes mit der Zeit bemerkbar sein würde, untersuchte ich eine Faser darauf hin bei einer Temperatur von circa 600° C. und erhielt:

Tabelle VI.

Zeit	Temperatur		Widerstand S. E.
	Thermoelement	Celsiusgrad	
11° 30'	205	600	15 000
11 35	212	616	13 200
11 47	209	608	13 000
11 56	212	616	11 900
12 6	206	602	12 100
12 20	210	612	11 700
12 26	210	612	11 100
12 40	212	616	10 400

Besondere Vorsicht wurde darauf gelegt, dass die Temperatur von 212 Scalentheilen (616° C.) nicht überschritten wurde. Es sinkt also während einer Erwärmung von 1 Stunde 5 Minuten der Widerstand von 13 200 auf 10 400 und zwar in den ersten

21 Minuten von 13 200 auf 11 900

in den folgenden 44 Minuten von 11 900 auf 10 400

und scheint sich erst allmählich einer Grenze zu nähern. Ja, bei einem Versuche, bei welchem ich 4 Stunden lang die Faser einer Temperatur von 650° C. aussetzte, nahm der Widerstand bis zum Schluss — allerdings sehr langsam — aber fortwährend ab, was jedoch nicht verhinderte, dass nach Erkalten die Rückbildung in eben derselben Weise vor sich ging, wie

bei den anderen Fasern, die derselben Temperatur ausgesetzt waren. Es ist also anzunehmen, dass man durch langes Erhitzen bei niedrigeren Temperaturen nicht den Einfluss der höheren Temperaturen ersetzen kann.

§ 10. Resultate und Zusammenfassung.

Als erstes Resultat ergibt sich, dass der Uebergang der Kohle aus der nichtleitenden in die leitende Modification ausserordentlich schnell vor sich geht und zwar in einer und derselben Weise bei sämmtlichem von mir untersuchten Material, dass jedoch mit dem Erkalten ein Rückbildungsprocess eingeleitet wird, der zuerst schnell, dann immer langsamer vor sich gehend, etliche Tage, ja sogar Wochen fort-dauert. Diese Rückbildung ist desto ausgeprägter, je niedriger die höchste erreichte Temperatur war, je schlechter also die Kohle von Anfang an leitete.

Im wesentlichen lässt sich das ganze Verhalten der Fasern in folgender Weise beschreiben:

Ihr Widerstand (w) ist eine Function:

1. Der höchsten Temperatur (θ), welcher sie ausgesetzt war.
2. Der Zeit (t), welche seit dem Erhitzen verflossen ist.
3. Der Temperatur (u), bei welcher sich die Faser befindet.

Setzt man $w = f(\theta, t, u)$, so zeigen die Versuche, dass:

- ($-\partial w / \partial \theta$) mit wachsendem (θ) kleiner wird und sich der Grenze 0 nähert (vgl. Fig. 6),
 ($\partial w / \partial t$) mit der Zeit und mit wachsendem θ abnimmt (vgl. Fig. 7),
 ($-\partial w / \partial u$) mit steigendem (u) abnimmt (vgl. Tab. V).

Ob wir es mit einer Umwandlung von amorpher Kohle in Graphit zu thun haben,¹⁾ ist wegen der Unsicherheit der chemischen Methoden nicht untersucht worden, auch erscheint es bei dem Rückbildungsprocess nicht wahrscheinlich. Eine

1) Vgl. Bartoli, N. lim. (3) 15. p. 203—210. 1884.

moleculare Umwandlung wird man jedoch annehmen müssen, die sich beim Erkalten allmählich wieder zum grössten Theil auflöst, wenn die erreichte Temperatur nicht hoch genug war.

Zum Schlusse gestatte ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Braun, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine vielfache Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Strassburg i. E., Physik. Institut, Juni 1896.