

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz sprach:

„Ueber die Elasticität und das electriche
Leitungsvermögen der Kohle.“

1. Elasticität.

Die Kohlenstäbe, welche gegenwärtig für die Zwecke der electricen Beleuchtung gebraucht werden, zeigen ein so gleichmässiges Gefüge, dass es möglich ist, ihren Elasticitätsmodul auf akustischem Wege zu bestimmen. Ich wandte hierzu cylindrische Stäbe von E. Carré in Paris an. Die Stäbe wurden in ihrer Mitte zwischen zwei Fingern gehalten und dann ihrer Länge nach zwischen zwei mit Kolophonium eingeriebenen Fingern gestrichen. Der helle, reine Longitudinalton, welcher dadurch entstand, wurde durch Vergleich mit einer Königschen halbtönigen Stimmgabelserie bestimmt und zwar dadurch, dass der Stab solange verkürzt wurde, bis sein Ton mit einer der höheren Octaven eines der Stimmgabeltöne übereinstimmte.

Das specifische Gewicht der Stäbe war nicht in der ganzen Länge derselben das gleiche; es wurde desshalb von jedem Ende eines jeden Stabes ein ungefähr 6 cm langes Stück abgeschnitten, dessen specifisches Gewicht bestimmt, und das Mittel aus beiden Bestimmungen als die mittlere Dichtigkeit in Rechnung gebracht.

Es wurden acht Stäbe untersucht, drei derselben, VI, VII und VIII in verschiedenen Längen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Stäbe nach ihrer Dicke (in Milli-

metern gemessen), geordnet. Ihr spezifisches Gewicht ist durch s , ihre Länge durch l (in Metern), die Tonhöhe ihres Longitudinaltones durch t (pariser Stimmung) und dessen Schwingungszahl durch n (ganze Schwingungen) ausgedrückt. Aus diesen gegebenen Grössen ist dann der Elasticitätsmodul E nach der Formel

$$E = \frac{4 n^2 l^2 s}{g} \frac{\text{kgr}}{\text{q. mm}}$$

berechnet, wobei $g = 9810$ mm genommen ist.

Stab	d	s	l	t	n	E
I	2	1,631	0,531	ais ₄	3686	2548
II	3	1,593	0,495	ais ₄	3686	2162
III	3	1,564	0,400	c ₅	4138	1747
IV	4,9	1,596	0,512	a ₄	3480	2063
V	5	1,580	0,498	a ₄	3480	1935
VI	5,2	1,590	0,498	a ₄	3480	1947
			0,419	c ₅	4138	1950
			0,294	fis ₅	5852	1919
VII	10	1,547	0,505	g ₄	3100	1546
			0,396	h ₄	3906	1513
VIII	10	1,532	0,503	g ₄	3100	1534
			0,375	c ₅	4138	1506

Der Elasticitätsmodul dieser Stäbe wächst also mit der Dichte derselben und diese ist (der Regel nach) bei den dünneren Stäben eine grössere als bei den dickeren. Nur Stab III machte von dieser Regel eine merkliche Ausnahme. Der Ton der dünnen Stäbe änderte sich bei wiederholtem Streichen bedeutend in Folge der eintretenden Erwärmung. Durchschnittlich kommt der Elasticitätsmodul dieser Kohlenstäbe dem des Bleies gleich.

2. Leitungsvermögen.

Die absoluten Angaben über das Leitungsvermögen der Kohle bei gewöhnlicher Temperatur (resp. bei 0°) schwanken zwischen sehr weiten Grenzen, wie das nicht anders zu erwarten ist, da die unter den Namen Kohle und Graphit aufgeführten Körper häufig Gemische verschiedenster Art sind. Nur für die Retortenkohle stimmen die Ergebnisse welche verschiedene Beobachter erhalten haben, ziemlich gut mit einander überein. Da in den später veröffentlichten Arbeiten die früheren zum Theil übersehen worden sind, so stelle ich die mir bekannten Messungen hier zusammen, sämmtlich überrechnet auf das specifische Leitungsvermögen des Quecksilbers = 1.

Matthiessen¹⁾ Schrader²⁾ Beetz³⁾ Auerbach⁴⁾ Siemens⁵⁾

Graphit:

0,00412	0,00455
bis 0,00242	

Bunsensche Batteriekohle:

0,00177	0,00017
	bis 0,0138

Retortenkohle:

0,0236	0,0167	0,0110	0,0159	0,0136
	bis 0,0087	bis 0,0288	bis 0,0130	

Ungleich grösseres Interesse als diese absoluten Angaben hat die Frage nach der Veränderlichkeit des electrischen Leitungsvermögens der Kohle mit der Temperatur gewonnen.

1) Pogg. Ann. 103 p. 431 (1858).

2) Göttinger Nachr. 1875 p. 325.

3) Pogg. Ann. 158 p. 655 (1876).

4) Göttinger Nachr. 1879 p. 209.

5) Berl. Monatsb. 1880 p. 10.

Die Thatsache, dass mit steigender Temperatur dieses Leitungsvermögen zunimmt, wie das von Electrolyten, wurde zuerst von A. Matthiessen⁶⁾ beobachtet, bald darauf von mir⁷⁾ bestätigt. Meine hierauf bezügliche Angabe ist von meinem Freunde Siemens⁸⁾ nicht ganz richtig aufgefasst worden: derselbe sagt, ich hätte jene Thatsache für künstliche Kohle, nicht aber für Retortenkohle bestätigt gefunden. Meine Worte aber sind: „Unter den vielen Kohlenstücken, welche ich prüfte, fand ich übrigens eins, dessen Leitungsfähigkeit sich beim Erwärmen fast garnicht veränderte, ein anderes, dessen Leitungsfähigkeit beim Erwärmen sogar etwas abnahm.“ Es handelte sich nur um einzelne Exemplare solcher Retortenkohle, nicht um die ganze Species der Retortenkohlen, und ich bin überzeugt, dass auch diese scheinbaren Ausnahmen nur secundären Umständen zuzuschreiben waren, denn auch später habe ich bei den verschiedensten Kohlensorten nur Zunahme des Leitungsvermögens mit der Temperatur beobachtet.

Messende Versuche über den Betrag dieser Veränderung des Leitungsvermögens der Kohle liegen vor von Matthiessen, Borgmann⁹⁾, Auerbach und Siemens.

Im Laufe des vorigen Winters, also noch ehe mir die Siemenssche Arbeit bekannt war, hatte ich durch meinen ersten Assistenten, Herrn Kemlein, Messungen über die Widerstandsveränderung in sehr gleichförmigen für die Zwecke der electricen Beleuchtung gefertigten Kohlenstäben von Carré in Paris ausführen lassen und später hat derselbe diese Messungen ausgedehnt auf zwei verschiedene Stäbe aus Retortenkohle, welche von Duboscq

6) a. a. O. p. 432.

7) Pogg. Ann. 111. p. 119 (1860).

8) a. a. O. p. 1.

9) Journal der russ. phys. chem. Gesellschaft 9., p. 163; Beibl. 1877, p. 288.

ebenfalls für den Gebrauch in electrischen Lampen bezogen worden waren. Die untersuchten Stäbe waren an beiden Enden verkupfert, die dicken kupfernen Zuleitungsdrähte an diese Kupferkappen angelöthet. Die Erwärmung geschah in einem Luftbade, wie es Magnus in seiner Arbeit über die Ausdehnung der Luft beschrieben hat.¹⁰⁾ Die Temperatur erreicht in demselben eine sehr constante Höhe, freilich erst nach längerem Heizen; dieselbe ist in den folgenden Tabellen durch t bezeichnet. Der Widerstand w der Stäbe wurde mittelst einer Siemensschen Brücke gemessen; in den unten angegebenen Zahlen ist der Widerstand der Zuleitungsdrähte schon in Abrechnung gebracht. Als Ausgangstemperatur diente in allen drei Fällen 19° , so dass dt den Unterschied der gemessenen Temperatur von 19° bezeichnet. Δ ist die für diesen Temperaturunterschied beobachtete Widerstandsabnahme, Δ_1 die daraus berechnete Widerstandsabnahme für 1° und c der Coëfficient dieser Abnahme auf den ursprünglichen Widerstand $= 1$ bezogen.

Die Versuche ergaben anfangs unregelmässige Abnahmen des Widerstandes bei zunehmender Temperatur, zuweilen sogar Zunahmen. Der Grund dieser Erscheinung war wohl der, dass die Kohlen noch nicht ganz trocken waren. Nachdem dies durch längeres Erhitzen erreicht war, wurden folgende Zahlen gefunden:

I. Kohle von Carré.

Länge = 116 mm. Querschnitt = 3,06 q. mm. Spec. Gew.
= 1,615.

t	w	dt	Δ	Δ_1	c
12	1,465				
99	1,425	80	0,038	0,00047	0,00032
107	1,421	88	42	48	33
96	1,427	77	36	47	32

10) Pogg. Ann. 57 p. 185 (1842).

t	w	dt	Δ	Δ_1	c
137	1,410	118	53	45	31
13	1,465				
99	1,425	80	38	47	32
106	1,422	87	41	47	32
100	1,425	81	38	47	32
138	1,409	119	54	46	32
156	1,399	137	64	47	32
19	1,463	0			
68	1,441	22	22	44	30
71	1,436	27	27	52	35

Mittel c = 0,000321

II. Grobkörnige Retortenkohle.

Länge = 151 mm. Querschnitt = 26,4 q. mm. Spec. Gew.
= 1,913.

t	w	dt	Δ	Δ_1	c
18	0,1837				
74	0,1810	55	0,0026	0,000047	0,00026
76,5	0,1809	57,5	27	47	26
77	0,1809	58	27	46	25
133,5	0,1773	114,5	58	51	28
134	0,1778	115	58	50	27
173	0,1757	154	79	51	28
197	0,1740	178	96	54	29
19	0,1836	0			
73	0,1809	54	27	50	27
77	0,1807	58	29	50	27
79	0,1805	60	31	52	29
80	0,1805	61	31	51	28
130	0,1779	111	57	51	28
126	0,1780	107	56	52	28

Mittel c = 0,000285

Feinkörnige Retortenkohle.

Länge = 122 mm. Querschnitt = 33,9 q. mm. Spec. Gew.
= 1,900.

t	w	dt	Δ	Δ_1	c
15	0,1554				
91	0,1520	72	0,0034	0,000047	0,00030
93	0,1519	44	35	47	30
141	0,1490	122	64	52	33
189	0,1457	170	97	57	36
184	0,1476	175	78	45	29
184	0,1576	175	78	45	29
15,5	0,1553				
64,5	0,1536	45,5	19	40	26
66	0,1536	47	19	39	25
119	0,1510	100	44	44	28
17,5	0,1555				
85,5	0,1525	66,5	29	43	27
84	0,1526	65	28	43	27
152	0,1504	133	50	38	25
19	0,1554	0			

Mittel c = 0,000287

Was die von Auerbach mitgetheilten Versuche betrifft, denen zufolge das Leitungsvermögen mit zunehmender Temperatur abnehmen soll, so hat Siemens bereits nachgewiesen, dass diese Angabe nur durch secundäre Umstände veranlasst sein kann. Es bleiben also nur die Versuchsergebnisse von Matthiessen, Borgmann, Siemens und Kemlein zu vergleichen. In welcher Weise Borgmann die Leitungsdrähte an den Kohlen befestigte, ist aus dem (von ihm selbst für die Beiblätter verfassten) Referate, das mir allein zugänglich war, nicht zu ersehen. Die anderen drei Beobachter hatten die Vorsicht gebraucht, die Enden

der Kohlenstäbe zu verkupfern. Die zu den Versuchen von Kemlein verwandten Stäbe von Retortenkohle waren ziemlich dick, ihr absoluter Widerstand also gering; deshalb stimmen die einzelnen Beobachtungen unter einander nicht so gut überein, wie die am Carréschen Kohlenstabe angestellten. Ich stelle die gefundenen Temperaturcoëfficienten hier zusammen:

	Matthiessen	Siemens	Kemlein
Retortenkohle	0,00245	0,000345	0,000285 0,000287
Künstliche Kohle		0,000301	0,000321
Borgmann			
Holzkohle	0,00370		
Anthracit	0,00265		
Graphit	0,00082		
Coke	0,00026		

Die Angaben von Siemens, von Kemlein und die von Borgmann, welche sich auf Coke beziehen, stimmen also nahe unter einander überein, während die von Matthiessen und die übrigen von Borgmann herrührenden viel grössere Werthe ergeben. Alle Beobachtungen aber bestätigen die Zunahme des Leitungsvermögens mit der Temperatur.

Was die Ursache dieser Zunahme betrifft, so habe ich vor 20 Jahren versucht, dieselbe aufzufinden.¹¹⁾ Der Umstand, dass Metalloxyde, deren Structur der der Kohle ähnlich ist (z. B. Braunstein), nach Meidinger¹²⁾ ganz dieselbe Erscheinung zeigen, veranlasste mich, diese Erscheinung eben aus der Structur zu erklären. Ich nahm

11) Pogg. Ann. III p. 619 (1860).

12) Dingl. pol. J. 148 p. 364 (1860).

an, dass durch die Erwärmung Gruppen von Molecülen sich inniger an einander drängen und dadurch den ganzen Körper zu einem besseren Leiter machen; durch Versuche mit Metallpulvern (Platinschwamm) die bei höherer Temperatur sich ebenfalls in bessere Leiter verwandeln, suchte ich meine Erklärung zu stützen. Diese Erklärung hat ein komisches Schicksal gehabt. Exner¹³⁾ schreibt sie Matthiessen zu, sogar mit Citirung der Stelle, an welcher sie stehen soll; Auerbach¹⁴⁾ findet, dass sie da nicht steht, und schliesst daraus, dass sie wohl Exner selbst zuzuschreiben sein dürfte. Was die Erklärung selbst betrifft, so hat Borgmann Zweifel gegen deren Zulässigkeit erhoben, weil die Widerstandszunahme im dichten Graphit grösser sei, als im porösen Coke, und Siemens hat sie auf Retortenkohle nicht anwendbar gefunden, weil diese nicht als ein zusammengebackenes Kohlenpulver, sondern als eine homogene Masse zu betrachten sei. Der Versuch ergab überdiess, dass solche Kohle auch durch starkes Pressen kein besserer Leiter wurde. Auch Naccari und Pagliani¹⁵⁾ fanden, dass Kohlenstäbe durch Druck ihren Widerstand nur wenig änderten, während Ferrini¹⁶⁾ an allen Stäben aus gepresster Kohle, namentlich an solchen von Carré, eine Widerstandsabnahme bei zunehmendem Drucke beobachtete und zwar eine um so beträchtlichere, je weniger dicht und hart die Kohlen waren. Siemens hat deshalb für die Widerstandsabnahme der Kohle mit der Temperatur eine andere Erklärung gegeben. Er vergleicht ihr Verhalten mit dem des Selen, dessen Leitungswiderstand ebenfalls mit steigender Temperatur abnimmt; eine Erscheinung, welche Hittorf¹⁷⁾ aus einem

13) Wiener Sitzungsab. 16. März 1876 p. 1.

14) Göttinger Nachr. 1879 p. 269.

15) N. Cimento (3) 7 p. 120 (1880).

16) ebend. (3) 6 p. 53 (1879).

17) Pogg. Ann. 84 p. 214 (1851).

Uebergänge des Selens in eine allotrope Modification erklärt hat. Einen gleichen Grund nimmt Siemens für das Auftreten derselben Erscheinung bei der Kohle an. Zugegeben, dass diese Erklärung für die Kohle zutreffend sei, so ist sie es gewiss nicht für die Metalloxyde, die doch ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Ich habe mich zunächst von dem Betrage überzeugt, welchen der Abnahmekoeffizient des Widerstandes bei einem solchen Oxyde, dem Mangandioxyde, hat. Ein Pyrolusitstab wurde an beiden Enden verkupfert, dann wurden, wie oben, kupferne Leitungsdrähte an die Enden angekupfert. Der Stab wurde dann im Luftbade erwärmt und sein Widerstand wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Anfangstemperatur für die Beobachtungen galt diesmal 20°. Mit Anwendung der vorher gebrauchten Bezeichnungen wurde Folgendes gefunden:

Pyrolusit.

t	w	dt	Δ	Δ_1	c
18	27,25				
84	21,60	64	5,50	0,0859	0,00317
100,2	20,60	80,2	6,50	815	301
125	19,20	10,5	7,90	735	271
64	23,50	44,5	3,60	819	302
136,5	18,50	116,5	8,60	738	272
179	15,05	159	12,05	758	280
138	17,70	118	9,40	797	294
= 20	27,45	0			
79	21,55	59	5,55	941	347
60	23,20	40	3,90	945	359
140	17,35	120	9,75	812	300
159	16,20	139	10,90	784	290
52	24,03	32	3,05	953	352
21,4	27,00				

Mittel c = 0,00307

Der Abnahmecoefficient steht also für Pyrolusit zwischen denen, welche Borgmann für Holzkohle und für Anthrazit gefunden hat. Für die auch bei diesem Metalloxyde mit Regelmässigkeit auftretende Widerstandsabnahme werden wir gewiss eine ähnliche Erklärung nicht gelten lassen können, wie sie für Selen und Kohle vorgeschlagen worden ist. Sollte also die früher von mir für Kohle und Metalloxyde gemeinschaftlich vorgeschlagene Erklärung auch hier nicht angenommen werden (und das muss consequenter Weise geschehen), so müssen wir uns abermals nach einer neuen umsehen. Ich habe mich früher bemüht, nachzuweisen, dass alle festen Körper, welche durch Erwärmen zu besseren Electricitätsleitern werden, electrolytisch leiten.¹⁸⁾ Das geschah zu einer Zeit, zu welcher das Verhalten der Metalloxyde noch nicht bekannt war; dieselben blieben also ganz aus der Betrachtung. Jetzt habe ich nun auch den Pyrolusit in dieser Richtung untersucht. Um einen Pyrolusitstab an Electroden aus edlem Metall zu befestigen, versuchte ich, seine Enden zu vergolden, was mir aber nicht gelang. Ich umwickelte deshalb die Enden fest mit dünnem ausgeglühtem Platindraht, der dann an die zuleitenden Kupferdrähte gelöthet wurde. Stab und Platinumwicklung wurden dann in ein Sandbad gebracht, auf 120° erhitzt und wieder abgekühlt. Wurde jetzt der Strom einer vierpaarigen Chromsäurebatterie mittelst einer Wippe bald in einer, bald in entgegengesetzter Richtung durch den Stab geleitet und dann durch Umschlagen der Wippe die Verbindung der Platinelectroden mit der Galvanometerleitung hergestellt, so zeigten sich jedesmal Spuren einer, im richtigen Sinne eintretenden Polarisation, offenbar von geringen Feuchtigkeitsmengen herrührend, welche der Sand aus der (sehr feuchten) Luft aufgenommen hatte. Wurde nun das Sandbad wieder erhitzt

18) Pogg. Ann. 92 p. 452 (1854).

und der vorige Versuch bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, so wurden regelmässig Ausschläge nach ein und derselben Seite erhalten, ohne Rücksicht auf die Richtung des Batteriestromes. In einer Versuchsreihe dieser Art wurden folgende erste Ausschläge und folgende ständige Ablenkungen des Galvanometerspiegels erhalten:

Temperatur	Stromrichtung	Ausschlag	Ablenkung
40°	+	+ 6	+ 3,5
	—	+ 6	+ 3,5
60°	+	+ 12	+ 7,5
	—	+ 12,5	+ 7,5
200°	+	+ 6	+ 3,8
	—	+ 6	+ 3,8
250° (steigend)	+	+ 9,6	+ 6,1
	—	+ 9,8	+ 6,2
	+	+ 9,9	+ 6,3
	—	+ 10,2	+ 6,7

Von der Temperatur 200° an war das Galvanometer durch Auseinanderziehen der Multiplicatoren unempfindlicher gemacht, weil die Ausschläge zu gross wurden.

Die mitgetheilten Zahlen zeigen durchaus nichts vom Vorhandensein einer Polarisation; die Unabhängigkeit der Ablenkungen von der Stromrichtung beweist, dass man es nur mit einem Thermostrom zu thun hat und das Gleichbleiben der ersten Ausschläge zeigt, dass auch keine rasch vorübergehende Polarisation vorhanden war.

In einem anderen Versuche wurde ein sehr kurzes Pyrolusitstück (15 mm lang) aus einem längeren Stabe herausgebrochen. Dadurch wurde die Verschiedenartigkeit der beiden Enden vermindert. Bei empfindlichster Stellung des Galvanometers wurde erhalten:

Temperatur	Stromrichtung	Ausschlag	Ablenkung
250°	+	+ 8	+ 4,5
	—	+ 8	+ 4,5
	0	+ 8	+ 4,5
150°	+	+ 4,5	+ 3
	—	+ 4,5	+ 3
	0	+ 4,5	+ 3

Der Thermostrom war hier geringer, und blieb ganz derselbe, auch wenn garkein Batteriestrom durch den Pyrolusit geleitet worden war. Dieser Körper zeigt also keine Polarisation und leitet daher nicht als Electrolyt.

Es ist selbstverständlich, dass ich für meine ältere Hypothese keine grössere Bedeutung beanspruchen kann, als eben die einer Hypothese. Ich glaube aber doch, dieselbe noch immer aufrecht erhalten zu können, bis sie durch eine bessere ersetzt ist; denn ich kann mir nicht vorstellen, dass die Kohle, sei es gepresste oder Retortenkohle wirklich eine so durch und durch homogene Substanz sei, wie Herr Siemens meint. Auf eine solche würde die Hypothese natürlich keine Anwendung finden, da von einem Aneinanderdrängen von Molecülgruppen da nicht die Rede sein kann. Man könnte vielleicht gerade aus der Thatsache, dass Kohlenstäbe so reine Longitudinaltöne liefern, auf ihr gleichförmiges Gefüge schliessen; aber Holzstäbe geben ebenso reine Töne, und Niemand wird deren Gefüge für ein so gleichmässiges wie das eines Metalles halten. Mir scheint immer noch, als sei das gleichartige Verhalten der Kohle und der Metalloxyde deren ähnlicher, nicht homogener Structur zuzuschreiben.
