

Über die Wirkung von Kalium auf den Mechanismus der Aktivierung von Kohlen

Von *B. Bruns* und *E. Zolotarewskaja*

In einer Reihe von technischen Verfahren zur Herstellung von aktivierter Kohle mittels teilweiser Verbrennung in Kohlensäure oder in Wasserdämpfen werden verschiedene anorganische Zusätze benutzt, deren Ziel ist, die Adsorptionsfähigkeit der Kohlen zu erhöhen. Unter solchen Zusätzen, die oft einen merklichen Effekt liefern, nehmen die Kaliumsalze eine der ersten Stellen ein. Berl¹ hat, soweit uns bekannt ist, als erster den ausserordentlich günstigen Einfluss des Kaliums im Aktivierungsprozess der Kohle beobachtet und zeigte, dass Kaliumsalze der organischen Säuren bei der Karbonisation eine bedeutend aktivere Kohle ergeben als die entsprechenden Natriumsalze.

Was den Mechanismus der aktivierenden Wirkung des Kaliums betrifft, so hat Berl keine bestimmte Ansichten, hält es aber für zweifellos, dass diese Wirkung mit der Fähigkeit des Kaliums, in das Graphitgitter einzudringen, verbunden ist. Daher zeigt Natrium, dem dieses Vermögen fehlt, keine aktivierende Wirkung. Die Wechselwirkung von Alkalimetallen und Kohlenstoff wurde von Fredenhagen^{2, 3} und später von Wellmann⁴ ausführlich untersucht; sie zeigten, dass Kaliumdämpfe die Fähigkeit besitzen, in das Graphitgitter einzudringen, wobei die Kaliumatome sich zwischen den Platten der Graphitkristalle anordnen, indem sie dieselben auseinanderschieben. Solch ein Auseinanderschieben der Kristallplatten könnte zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen, wenn bei der

¹ E. Berl u. Burhardt, Z. angew. Chem., **43**, 330 (1930).

² K. Fredenhagen u. H. Suck, Z. anorg. u. allgem. Chem., **178**, 353 (1929).

³ K. Fredenhagen u. G. Gadenbach, Z. anorg. u. allgem. Chem., **158**, 249 (1926).

⁴ Schleede u. M. Wellmann, Z. physik. Chem., (B) **18**, 1 (1932).

darauffolgenden Abgabe von Kalium die Graphitplatten nicht wieder in die ursprüngliche Lage kämen und sich weniger geordnet lagern würden.

Eine solche Erscheinung wird jedoch nicht beobachtet und Berl konnte schon in seiner ersten Arbeit zeigen, dass die alleinige Wirkung der Dämpfe von metallischem Kalium auf die Kohle die letztere nur sehr unbedeutend aktiviert. Die von den Verfassern dieser Arbeit durchgeführte Behandlung der Kohle mit Kaliumdämpfen ohne Zutritt von Luft zeigte sogar eine schwache Abnahme der Aktivität. Aus dem dargelegten geht hervor, dass die aktivierende Wirkung des Kaliums mit einem komplizierteren Prozess als die direkte Zerstörung des Graphitgitters durch Kaliumdämpfe zusammenhängt.

In der Suche nach Verfahren zur Darstellung von hochaktiven Kohlen aus Holzstoff, Torf und anderen Rohstoffen haben wir die Wirkung von mannigfaltigen mineralischen Zusätzen untersucht, unter welchen sich auch verschiedene Kaliumsalze befanden, die in allen Fällen einen bedeutend höheren Effekt ergaben als alle übrigen Zusätze. Um die positive Wirkung von verschiedenen Zusätzen auf den Aktivierungsprozess beurteilen zu können, muss man entweder die Adsorptionsfähigkeit von zwei mit verschiedenen Zusätzen bis zum gleichen Abbrand aktivierten Kohlen vergleichen oder die Aktivierung der betreffenden Proben bis zur gleichen Adsorptionsfähigkeit bringen und ihre Abbrände vergleichen. Im letzteren Falle wird derjenige Zusatz effektiver sein, der die gleiche Aktivität bei geringerem Abbrand liefert.

Bei ein und demselben Abbrand zeigten die aus Torf und Holzstoff in Anwesenheit von Kaliumsalzen erhaltenen aktiven Kohlen eine mehr als anderthalb mal höhere dynamische Aktivität als Kohlen, die ohne Zusätze gewonnen wurden.

Eine so bedeutende Wirkung der Kaliumsalze verdient sowohl praktisches als theoretisches Interesse, und wir hielten es deshalb für nötig, den Mechanismus dieser Erscheinung zu klären. Bevor wir irgendwelche Vermutungen über die Rolle des Kaliums im Aktivierungsprozess aussprechen, wollen wir kurz den Mechanismus der Aktivierung der Kohle auf Grund der Analyse von entsprechenden Untersuchungen unseres Laboratoriums betrachten. Während der Karbonisation einer organischen Verbindung werden neben Graphitkris-

tälchen auch hochmolekulare organische Verbindungen erhalten, die entweder die Kohlenstoffkristalle mit einem Film bedecken, oder, was auch möglich ist, mit ihnen eine oberflächliche organische Verbindung liefern, deren Ketten eine natürliche Fortsetzung des Graphitgitters darstellen⁵. In der ersten Aktivierungsstufe findet ein Abbrand der Kohlenwasserstoffkomponenten der Kohle statt, was klar aus den analytischen Daten hervorgeht, welche eine Abnahme des gebundenen Wasserstoffes in der Kohle mit fortschreitendem Abbrand zeigen⁶.

Die Abnahme des Wasserstoffgehaltes mit steigendem Abbrand zeigt, dass die Kohlenwasserstoffe schneller verbrennen als der kristallinische Kohlenstoff. Zu analogen Schlüssen gelangen auch Lowry und Hulett⁷, sowie unser Laboratorium⁸ bei Untersuchung der Bildung von oberflächlichen Oxyden auf Kohlen verschiedener Aktivierungsstufe.

Diese Aktivierungsperiode wird von einem bedeutenden Steigen der Adsorptionsfähigkeit der Kohle für ungesättigte und gesättigte Dämpfe und Lösungen begleitet⁹.

Nach dem Entfernen des grössten Teiles der Kohlenwasserstoffe geht die weitere Aktivierung hauptsächlich auf Kosten der Verbrennung des kristallinischen Kohlenstoffs, und das Steigen der Adsorptionsfähigkeit wird nicht bei allen Drucken der zu adsorbierenden Dämpfe beobachtet¹⁰. Bei geringem Dampfdrucke haben wir sogar eine Abnahme der Adsorption festgestellt.

⁵ U. Hoffmann, Ber. Dtsch. Ges., **65**, 1821 (1932).

⁶ A. B. Ray, J. chem. Metall. Engrs., **28**, 981 (1923).

⁷ Lowry a. Hulett, J. Am. Chem. Soc., **46**, 825 (1924).

⁸ H. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos, Koll. Z., **63**, 286, 291 (1933).

⁹ B. Bruns u. O. Zarubina, Koll. Z., **64**, 279 (1933).

¹⁰ Das Auftreten eines Maximums der Adsorptionsfähigkeit bei einem bestimmten Abbrand haben wir an Torfkohle mit grossem Aschegehalt, sowie auch an Zuckerkohle (aus umkristallisiertem Zucker) beobachtet. Wir haben jedoch bei Versuchen mit ausserordentlich reiner Zuckerkohle mit höchstens 0,02% Aschegehalt das bei kleinen Dampfdrucken früher beobachtete Adsorptionsmaximum nicht gefunden, obwohl der allgemeine Charakter der Änderung der Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei verschiedenen Dampfdrucken mit Zunahme des Abbrandes bestehen bleibt. Es ist möglich, dass das Auftreten von Maxima mit der Anwesenheit von bestimmten Aschenbestandteilen der Kohle zusammenhängt; es ist insbesondere wahrscheinlich, dass die von uns in der zitierten Arbeit angewandte Zuckerkohle nicht sorgfältig genug von der Asche gereinigt worden war, da wir damals den geringen Beimischungen keinen wesentlichen Einfluss zu-

In dieser zweiten Stufe, welche für verschiedene Kohlen bei verschiedenen Abbränden (von 40 bis 60%) anfängt, findet offenbar eine Erweiterung der Kapillaren der Kohle auf Kosten eines regelmässigen Abbrennens von einzelnen Graphitkriställchen statt; dies muss zu einer Abnahme der Adsorptionsfähigkeit bei Dampfdrücken, die weit vom Sättigungspunkt entfernt sind, führen und zwar unabhängig davon, ob wir den Adsorptionsprozess als eine Erscheinung der Kapillarkondensation betrachten oder ihn im Anschluss an Polanyi¹¹ vom Standpunkte des Adsorptionspotentials der Oberfläche deuten.

Beim Verbrennen der Kohlen tritt offenbar nicht eine Spaltung der einzelnen Kriställchen auf, wie es Berl¹² angenommen hat, sondern der Abbrand jedes Kriställchens geht regelmässig vor sich. Zu demselben Schluss kamen in unserem Laboratorium auch N. Bach und Lewitin während der Untersuchung des Abbrandes von individuellen Graphitkriställchen¹³.

In einigen Fällen jedoch haben die genannten Verfasser neben dem gleichmässigen Kriställchenabbrand eine Bildung von Löchern auf den Grundflächen der Kristalle beobachtet. Es ist charakteristisch, dass diese Löcher desto öfter beobachtet werden, je mehr fremde Stoffe der Graphit enthielt. In reinen von Asche befreiten Graphiten wird diese Erscheinung fast nicht beobachtet. Offenbar katalysieren die Beimischungen den Verbrennungsprozess auf bestimmten Bezirken der Grundflächen der Kristalle, was zur Bildung der Löcher führt.

Wie die erwähnten Verfasser gezeigt haben, begünstigt die Anwesenheit von metallischem Kalium stark die Bildung von Löchern auf den Grundflächen der Graphitkristalle. Es muss angenommen werden, dass während des Aktivierungsprozesses der kaliumsalzhaltigen Kohle das metallische Kalium, das sich bei der Reduktion bildet, in die Graphitkriställchen der Kohle eindringt und damit

schreiben. Die Versuche, von denen wir weiter ausführlicher berichten, zeigten jedoch, dass bei Einführung vor der Aktivierung von 0,51% Kaliumkarbonat in die Kohle die Aktivität der letzteren bedeutend erniedrigt wird. Zur Zeit fahren wir fort mit der Untersuchung der Frage über die Wirkung von Beimischungen von Kaliumkarbonat auf die Änderung der Form der Adsorptionsisothermen der Kohle bei wachsender Aktivierung. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in nächster Zeit veröffentlicht.

¹¹ M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 28, 316 (1932).

¹² Berl u. Reinhardt, Z. physik. Chem. (A) 166, 81 (1933).

¹³ N. Bach u. I. Levitin, Koll. Z., 44, 22 (1933).

günstige Verhältnisse für die Löcherbildung in Kohle schafft; dies führt zu einer Zunahme der Menge von kleinen Kapillaren.

Diese letztere Erscheinung muss die Adsorptionsfähigkeit bei kleinen Dampfdrücken erhöhen. Berl¹² fand, dass die mit Kalium behandelte Kohle nach der Aktivierung in Kohlensäure eine höhere Aktivität zeigt als Kohle, die in Anwesenheit von Kalium aktiviert wurde. Die von uns durchgeführten systematischen Versuche über Aktivierung der Kohle, in welche vor der Aktivierung eine bestimmte Menge von Kalium eingeführt wurde, ergaben einen ganz entgegengesetzten Effekt. In allen Fällen zeigte metallisches Kalium oder Kaliumkarbonat enthaltende Kohle nach der Aktivierung eine bedeutend geringere Adsorptionsfähigkeit als Kohle, die in Abwesenheit von Beimischungen aktiviert wurde.

a) Experimenteller Teil

Bei unseren Versuchen benutzten wir eine Kohle, die aus reiner in Alkohol umkristallisierter Saccharose nach einer in früheren Arbeiten dieses Laboratoriums¹⁴ beschriebenen Methode erhalten wurde.

Die so gewonnene Kohle enthielt von 0,015 bis 0,020% Asche, d. h. die geringste Menge, welche bei Darstellung der Kohle aus Zucker möglich ist.

Die Verkohlung der Saccharose wurde bei 500°¹⁵ solange geführt, bis keine merkliche Bildung von Zerfallsprodukten auftrat, was 25—30 Min. dauerte. Die auf diese Weise dargestellte Kohle enthielt noch eine sehr bedeutende Menge von flüchtigen Verbindungen, zu deren Entfernung die Kohle bei 900° in einem Quarzkolben während 8—10 Stunden, bei ununterbrochenem Absaugen mittels einer Ölpumpe geglüht wurde. Die geglühte Kohle wurde zerkleinert und durch ein seidenes Sieb durchgelassen. Diese Kohle diente als Ausgangsstoff, wobei für die weitere Arbeit derjenige Teil genommen wurde, der durch ein Sieb mit 400 Maschen pro cm² durchging und durch ein Sieb mit 2500 Maschen pro cm² aufgehalten wurde.

Die Einführung von metallischem Kalium in die Kohle wurde, analog wie in der Arbeit von Fredenhagen² beschrieben,

¹⁴ B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) 141, 141 (1929).

¹⁵ N. Bach u. E. Zolotarewskaja, Z. physik. Chem., 7, 54, (1936), (russ.).

durchgeführt. In ein Rohr aus Duranglas mit einigen Erweiterungen wurde in *A* die Kohle und in *D* ein Stückchen von metallischem Kalium gebracht, worauf die Spitze *d* zugeschmolzen und das ganze Rohr mit einer Hochvakuumrichtung verbunden wurde. Nachdem ein Vakuum von 10^{-5} erreicht war, wurde die Kohle zur Entfernung der adsorbierten Gase und Wasserdämpfe während 5—6 Stunden bei 500° erhitzt. Dann destilliert man das metallische Kalium von *D* nach *C* und nach dem Abschmelzen bei *D* nochmals von *C* nach *B*, worauf dann bei *C* auch abgeschmolzen wurde. Die verbunden gebliebenen Teile *A* und *B* wurden bei *a* von der Hochvakuumeinrichtung abgeschmolzen und in den Röhrenofen gebracht (auf der Figur nicht angegeben), der zwei unabhängige Wicklungen hatte.

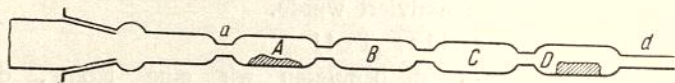


Fig. 1.

Erhitzt man *A* und *B* während einer bestimmten Zeitdauer auf eine bestimmte Temperatur, so kann man die Menge des in die Kohle eingeführten Kaliums variieren. Nach Beendigung des Prozesses wurde das Rohr aus dem Ofen entfernt und *A* von *B* abgeschmolzen. Die nach dieser Methode gewonnenen Kohleproben enthielten verschiedene Mengen von Kalium, die auf folgende Weise bestimmt wurden: eine Einwage von 1,5—2,00 g kaliumhaltiger Kohle wurde in einem Kjeldallschen Quarzkolben mit 25 cm³ chemisch reiner Schwefelsäure (sp. Gew. 1,84) bis zur völligen Oxydation der Kohle behandelt. Dann wurde die Lösung in einen Platinbecher gebracht und auf einem Sandbad bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Der Rest wurde bis auf Rotglut erhitzt, dann in einer geringen Menge heißen Wassers gelöst und durch ein aschefreies Filter filtriert; die Lösung wurde bis zum Trocknen verdampft, der Rückstand bei Rotglut bis zu konstantem Gewicht erhitzt und in Form von Kaliumsulfat gewogen.

Die von uns angewandte komplizierte und exaktere Methode zur Bestimmung des durch Kohle aufgenommenen Kaliums (im Vergleich mit der einfacheren bei Fredenhagen beschriebenen Methode des Wägens und Auswaschens des Kaliums mit Wasser) war durch den geringen Kaliumgehalt in unseren Proben bestimmt.

Die Tabelle 1 zeigt den Kaliumgehalt in der Kohle in Abhängigkeit von der Temperatur und Dauer der Behandlung.

Tabelle 1

Bezeichnung der Kohle	Temperatur in °C		Die Dauer der Wirkung der Kaliumdämpfe auf die Kohle in Stunden	Kaliumgehalt in % vom Gewicht der Kohle
	der Kohle	des Kaliums		
Ausgangskohle	—	—	—	0,02*
A	500	100	13	0,37
B	450	150	3	0,55
C	450	250	3	0,81
D	500	400	3	0,92
E	500	400	5	2,4
F	500	460	5	7,8

* Die Zusammensetzung der Asche wurde nicht bestimmt.

Die Aktivierung der erhaltenen Kohleproben wurde in einem Quarzrohr mit einem eingeschmolzenen Quarzfilter, auf den die Kohle gebracht war, durchgeführt. Zur Aktivierung diente das mittels Kalziumchlorid getrocknete Kohlensäuregas¹⁵, welches man mit einer Geschwindigkeit von 6 L/St. durchleitete. Die Temperatur des die Kohle enthaltenden Rohres wurde während der Aktivierung mit Hilfe eines Heraeus'schen Thermoregulators bis auf $930^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ gehalten. Zur Aktivierung wurde 0,5 g Kohle genommen, welche Menge, wie aus der erwähnten Arbeit¹⁵ hervorgeht, eine gleichmäßige Aktivierung erlaubt, weil eine unbedeutende Ausnutzung der Kohlensäure beim Durchgang durch die Kohle auftritt. Während der Aktivierung reiner Kohle verbrennt 0,06 g Kohle pro Sekunde, wobei nur 112 cm³ CO₂ verbraucht wird; die Gesamtmenge der dabei durchgeleiteten CO₂ betrug 6000 cm³. Bei Aktivierung der reinen Kohle geht die Verbrennung bedeutend schneller vor sich. Bei einem maximalen Kaliumgehalt von 7,8% in der von uns benutzten Kohle werden in 25 Min. 0,27 g verbrannt, wozu 510 cm³ oder 20% der ganzen durchgeleiteten CO₂-Menge verbraucht werden. Aus den angeführten

Daten ist zu ersehen, dass bei den grössten Verbrennungsgeschwindigkeiten die gesamte Kohle praktisch gleichmässig aktiviert wird.

Alle Kohlen, die Kalium in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen enthielten, wurden auf oben beschriebene Weise bis zu einem mittleren Abbrand von 50% aktiviert. Die Darstellung von aktiven Kohlen mit ein und demselben Abbrand ist ziemlich schwierig, besonders bei Kohleproben, die verschiedene Kaliummengen enthalten und eine verschiedene Verbrennungsgeschwindigkeit aufweisen. Wir verglichen deshalb Kohlen mit einem Abbrand in den Grenzen von 47 bis 52%. Tabelle 2 und Fig. 2 zeigen die Aktivierungsdauer und die Menge des bei 200 mm Druck und 25° C adsorbierten Pentans. Die von uns genommenen Adsorptionswerte bei 200 mm Druck sind praktisch Grenzwerte, da das weitere Steigen des Druckes keinen bedeutenden Einfluss auf den Adsorptionswert ausübt. Es muss bemerkt werden, dass bei allen Dampfdrucken des Pentans, bei welchem der Vergleich der Adsorptionswerte für verschiedene Kohleproben durchgeführt wurde, die Abhängigkeit zwischen dem Kaliumgehalt und der Adsorptionsfähigkeit nach der Aktivierung denselben Charakter bewahrt.

Tabelle 2

Kaliumgehalt in %	Dauer der Aktivierung in Min.	Abbrand in %	Adsorption von Pentandämpfen bei 200 mm Druck in Gewichtsprozenten
0,02*	355	46,4	36,4
0,37	325	46,8	25,7
0,55	290	48,1	21,7
0,81	105	50,4	13,3
2,4	33	52,2	2,0
7,8	31	50,0	1,5

* Aschegehalt reiner Kohle.

Tabelle 2 und Figg. 2 und 3 zeigen, dass bei Zunahme der vor der Aktivierung in die Kohle eingeführten Kaliummenge die Adsorption linear abnimmt. Bei einem Kaliumgehalt von ca. 1,45% bleibt die Aktivierung der Kohle praktisch aus. Diese Abnahme des Aktivierungsgrades der kaliumhaltigen Kohle kann durch verschie

dene Ursachen hervorgerufen werden. Erstens kann man annehmen, dass die kaliumhaltige Kohle, infolge einer Zunahme der Beweglichkeit der Kohlenstoffatome, sich leicht zu graphitieren vermag, analog wie nach dem Verfahren von Acheson¹⁶ einige Zusätze

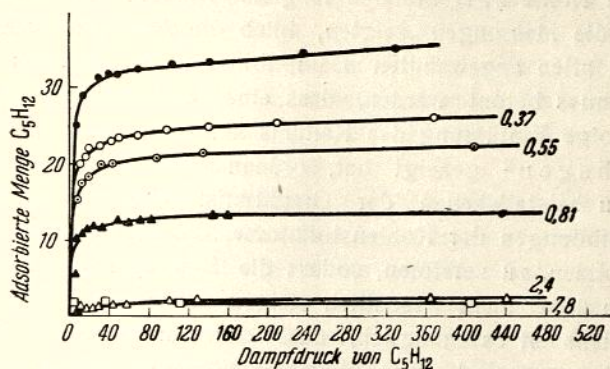


Fig. 2.

Isothermen der Adsorption von Pentan an Kohle, die bei verschiedenem Kaliumgehalt bis zum Abbrand von 50% aktiviert wurde. Die Zahlen auf den Kurven bedeuten die Menge des vor der Aktivierung in die Kohle eingeführten Kaliums.

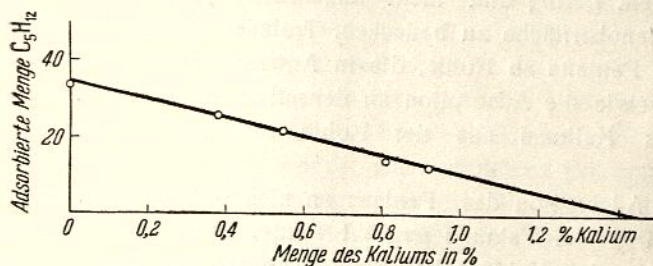


Fig. 3.

Adsorption von Pentan bei 200 mm Druck an Kohle, der vor der Aktivierung verschiedener Mengen von Kalium zugesetzt wurden.

bei der künstlichen Darstellung des Graphites die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes vergrößern.

In diesem Falle müsste während des Aktivierungsprozesses eine ununterbrochene Graphitierung der Kohle vor sich gehen, was

¹⁶ E. G. Acheson, J. Franklin. Inst., S. 475—476 (1899).

die Adsorptionsfähigkeit der letzteren herabsetzen müsste. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir eine Kohle mit 61% Abbrand mittels Kaliumdämpfen 5 Stunden lang behandelt; die Temperatur der Kohle war dabei 500° und diejenige des Kaliums 400°. Darauf wurde die Kohle zwei Stunden lang im Vakuum bei 900° erhitzt.

Wie die Messungen zeigten, blieb die Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei allen angewandten Dampfdrücken des Pentans unverändert. Es muss betont werden, dass eine leichtere Graphitierung der Kohle infolge Einführung des Kaliums kaum zu erwarten war. Wie Fredenhagen² gezeigt hat, ordnen sich die Kaliumatome zwischen den Kristallebenen der Graphitkriställchen, ohne die homöopolare Bindungen der Kohlenstoffatome, die die grösste Bindungsstärke besitzen, zu zerstören, sodass die Beweglichkeit der Kohlenstoffatome dabei nicht wesentlich steigen dürfte.

Zweitens ist es möglich, dass das von der Kohle aufgenommene Kalium während des Aktivierungsprozesses gegen die Kohlenoberfläche diffundiert und sich in Form von Karbonaten auf einem Teil der letzteren absetzt, wodurch eine Abnahme der Adsorptionsfähigkeit bedingt würde. Diese Vermutung ist jedoch wenig wahrscheinlich, da die von uns in die Kohle eingeführte Kaliummenge sehr gering und nicht imstande ist, einen wesentlichen Teil der Kohlenoberfläche zu bedecken. Trotzdem haben wir die Adsorption des Pentans an Kohle, die in Anwesenheit von Kalium aktiviert wurde, sowie die Adsorption an denselben Kohleproben nach Entfernen des Kaliums aus der Kohle mit kochendem Wasser bestimmt.

Die Adsorption des Pentans an nichtaktivierter Ausgangskohle, die bei 900° im Vakuum geglüht wurde, erreichte 2,4%. Dagegen adsorbierte eine Kohleprobe, die in Anwesenheit von 7,8% Kalium aktiviert worden war und aus der das Kalium darauf mittels Kochen in schwacher Salzsäure entfernt wurde, nur 3,3% Pentan. Daraus folgt, dass die Anwesenheit von Kalium oder von Kaliumsalzen auf der Kohlenoberfläche nicht als Ursache der geringeren Aktivität betrachtet werden kann und die letztere den ungünstigen Aktivierungsverhältnissen bei Anwesenheit des Kaliums in der Kohle zugeschrieben werden muss.

Die dritte und wahrscheinlichste Erklärung der negativen Wirkung des Kaliums auf die Aktivierung der Kohle ist, wie dies aus

Tabelle 2 hervorgeht, die Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem Steigen der in die Kohle eingeführten Kaliummenge.

Der Einfluss der Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohle auf die Aktivität des Endproduktes kann zweifach erklärt werden: erstens dadurch, dass beim Steigen der Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohle jedes Kohleteilchen desto gleichmässiger der Wirkung des oxydierenden Gases ausgesetzt wird, je langsamer der Verbrennungsprozess verläuft. Bei rascher Verbrennung können die oxydierenden Gase in das Innere der Teilchen nicht durchdiffundieren, was zu einem Abbrand ohne Aktivierung führt.

Zweitens kann die Abnahme der Aktivierung der Kohle in Anwesenheit von Kalium durch dieselben Ursachen erklärt werden wie die Abnahme der Aktivität der Kohle bei Einwirkung von Ozon¹⁷. Reiner Graphit verbrennt, wie in unserem Laboratorium gezeigt wurde, in Abwesenheit von Kalium bedeutend schneller als in Abwesenheit des letzteren. Daraus folgt, dass Kalium zweifellos auf die Verbrennungsgeschwindigkeit des reinen Kohlenstoffes einen Einfluss ausübt. Wir besitzen zur Zeit keine Daten über den Einfluss des Kaliums auf die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffbeimengungen in der Kohle. Wir können jedoch annehmen, dass die Verbrennungsgeschwindigkeit des reinen Kohlenstoffs in Anwesenheit von Kalium bedeutend schneller wächst als die Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe.

Falls diese Annahme richtig ist, so geht die Verbrennung der Kohle in Anwesenheit von Kalium hauptsächlich auf Kosten des reinen Kohlenstoffes vor sich, ohne eine merkliche Entfernung der beigemengten Kohlenwasserstoffe herbeizuführen. In diesem Falle ist die Verbrennung der Kohle in Anwesenheit von Kalium der Verbrennung der Kohle in einer Ozonatmosphäre analog, die, wie unsere Versuche zeigten, fast ausschliesslich mit reinem Kohlenstoff reagiert.

Die letzte Deutung scheint uns am wahrscheinlichsten, da sie vollständig im Einklang ist mit dem Aktivierungsschema, das wir als Ergebnis unserer Arbeiten über Aktivierung der Kohle aufgestellt haben.

¹⁷ B. Bruns, E. Koslowa u. M. Maximowa, Z. physik. Chem. (russ.). 6, 977 (1935).

Wir haben ausserdem einige Versuche über Aktivierung der Kohle, welche mit Natriumdämpfen bei denselben Bedingungen wie mit Kaliumdämpfen behandelt wurden, durchgeführt. Die Natriumdämpfe werden von Kohle nicht aufgenommen und üben deshalb, wie auch zu erwarten war, keinen merklichen Einfluss auf den Aktivierungsprozess aus. Die nach der Behandlung mit Natrium aktivierte Kohle besitzt genau dasselbe Adsorptionsvermögen wie die ohne vorherige Behandlung aktivierte Kohle.

Nachdem die negative Wirkung des metallischen Kaliums bewiesen wurde, war es natürlich, anzunehmen, dass der positive Effekt der vor der Aktivierung in die Kohle eingeführten Kaliumsalze auf ihrer Wechselwirkung mit Kohlenstoff oder mit Produkten der unvollständigen Karbonisation von organischen Verbindungen beruht. Zur Prüfung dieser Annahme wurden Versuche mit reiner Zuckerkohle, in die vor der Aktivierung Kaliumkarbonat eingeführt worden war, angestellt. Die Bestimmung der Adsorption zeigte, dass Kohle, die in Anwesenheit von Kaliumkarbonat bis zum Abbrand von 60% aktiviert wurde, 30% Pentan adsorbiert, während reine Kohle bei demselben Abbrand ca. 50% Pentan aufnimmt. Folglich bewirkt eine Zugabe von Karbonat in reine Kohle vor der Aktivierung auch eine Abnahme der Aktivität des Endproduktes. Es blieb noch die Annahme, dass in Anwesenheit von Kaliumkarbonat der Karbonisationsprozess in Bezug auf die Struktur der entstehenden Kohle, die bei weiterer Aktivierung eine ausgebildeterere innere Fläche liefert, günstiger verläuft. Zur Prüfung dieser Annahme wurde aus Saccharose Kohle hergestellt, in welche vor der Karbonisation Kaliumkarbonat in einer Menge, welche 0,92% K in der Ausgangskohle entsprach, eingeführt worden war, worauf die letztere auf gewöhnliche Weise bis zum Abbrand von 50% aktiviert wurde. Die Adsorption von Pentan durch diese Kohleproben beträgt ca. 17%, während die ohne Zusätze aktivierte Kohle 40% Pentan adsorbiert (Fig. 4). Folglich wird auch die letzte Annahme über die günstige Wirkung des Karbonates auf die Karbonisation der organischen Zusätze nicht bestätigt.

Aus dem dargelegten geht hervor, dass die Einführung von Kalium oder Kaliumkarbonat in die aschefreie Zuckerkohle das Aktivierungsvermögen der Kohle sehr merklich herabsetzt, unabhängig davon, ob die Einführung von Kaliumkarbonat in den Zucker oder

in die Kohle geschah. Trotzdem besteht kein Zweifel, dass, wie am Anfang dieser Arbeit erwähnt wurde, die Kaliumsalze eine günstige Wirkung auf die Aktivierung der aus Torf und Holzstoff erhaltenen Kohlen ausüben. Es ist anzunehmen, dass der Aktivierungsmechanismus der Kohle in Kohlendioxyd vom Charakter der organischen Verbindung, die als Ausgangsstoff zur Darstellung der betreffenden

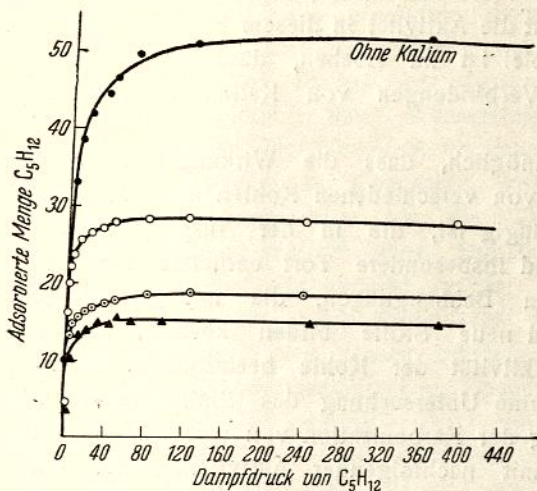


Fig. 4.

Adsorptionsisothermen von Kohle, die in Anwesenheit von Kaliumsalzen bis zu einem Abbrand von 61% aktiviert wurde.
 —●— ohne Zusätze aktivierte Kohle
 —○— Kohle, die in Anwesenheit von 0,51% Kalium, das vor der Aktivierung in Form von Pottasche eingeführt worden war, aktiviert wurde.
 —○— Kohle, die in Anwesenheit von Kalium, das in den Zucker vor der Karbonisation in Form von Pottasche eingeführt worden war, aktiviert wurde.
 —△— Kohle, die in Anwesenheit von 0,55% K, das vor der Aktivierung in Form von metallischem Kalium eingeführt worden war, aktiviert wurde.

Kohle diene, unabhängig ist, und dass der Unterschied in der Wirkung der Kaliumsalze mit dem Karbonisationsgrad der organischen Verbindung, die bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden sein kann, zusammenhängt. Als Beispiel können Kohlen dienen, die von Berl¹ aus Kaliumsalzen verschiedener organischer Säuren erhalten wurden. Berl hat bei der Karbonisation von Kaliumverbindungen ohne Zutritt von Luft in allen Fällen aktivere Kohle erhalten als bei der Karbonisation der entsprechenden Natriumverbindungen. Die

Zunahme der Aktivität der Kohle beim Übergang von Natriumverbindungen zu Kaliumverbindungen ist jedoch sehr verschieden. So beträgt die Aktivität der Kohle aus Kaliumalizarin 837, während die Natriumalizarinkohle eine Aktivität von 223¹⁸ aufweist. Daraus folgt, dass beim Übergang von Natrium zu Kaliumverbindungen die Aktivität um 270% steigt. Die Karbonisation von Kalium- und Natriumformiat ergibt eine Kohle, deren Aktivitäten 300 und 223 betragen. Somit ist die Aktivität in diesem Falle nur um 34% höher. Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, dass die Verkohlung verschiedener organischer Verbindungen von Kalium verschieden beeinflusst werden kann.

Es ist möglich, dass die Wirkung der Kaliumsalze auf die Aktivierung von verschiedenen Kohlen auch von denjenigen Beimengungen abhängig ist, die in der Ausgangskohle enthalten waren. Holzstoff und insbesondere Torf enthalten eine grosse Menge von verschiedenen Beimengungen, die mit dem eingeführten Kalium reagieren und neue Stoffe bilden können, welche auf irgendeine Weise die Aktivität der Kohle beeinflussen. Die Frage kann einerseits durch eine Untersuchung des Einflusses von Kaliumsalzen auf den Vorgang der Karbonisation von verschiedenen organischen Verbindungen mit nachfolgender Aktivierung der erhaltenen Kohlen, andererseits durch die Untersuchung der gemeinsamen Wirkung auf den Aktivierungsprozess der Kaliumsalze und der im Torf, Holzstoff u. a. enthaltenen Aschenbestandteile, gelöst werden.

Die von uns in der vorliegenden Arbeit beobachteten Erscheinungen gestatten, unserer Meinung nach, beim Prozess zur Gewinnung aktiver Kohle eine doppelte Rolle des Kaliums anzunehmen. Einerseits kann Kalium eine Rolle im Karbonisationsprozess einer organischen Verbindung spielen und einen Einfluss auf die Dispersität des gebildeten Kohlenstoffs ausüben, von welcher die Aktivität der Kohle nach der Verbrennung der in ihr enthaltenen Kohlenwasserstoffreste abhängt. Als Illustration eines derartigen Einflusses können die Versuche von Berl¹² dienen, die ohne Zufuhr von oxydierenden Gasen ausgeführt wurden. Die Zunahme der Dispersität des Kohlenstoffs bei der Karbonisation in Gegenwart von Kalium kann man

¹⁸ Die Aktivität ist durch die Anzahl mg Methylenblau, welche durch 1 g Kohle adsorbiert wird, ausgedrückt.

dadurch erklären, dass das metallische Kalium, abgesehen davon, dass es in das Gitter eindringt, auch eine Adsorptionsschicht auf der Oberfläche der entstehenden Kohlenstoffkriställchen bildet und somit ihr weiteres Wachstum und Sinterung verhindert. In der Tat darf die Menge des sorbierten Kaliums bei hoher Verbrennungstemperatur nicht gross sein; aber uns sind Beispiele einer ausgesprochenen Wirkung unbedeutender Beimischungen auf die Sinterungsgeschwindigkeit disperser Metalle bekannt. Als Beispiele können die von Miller und Schwabe¹⁹ gemachten Beobachtungen dienen: Stabilisierung hochdispersen metallischen Platins, bei dessen Gewinnung aus einem Oxyd durch Einwirkung eines Wasserstoffüberschusses A. N. Frumkin²⁰ eine Erhöhung der Stabilität von Platinmohr in Bezug auf hohe Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff beobachtete. Wahrscheinlich kann man für die Versuche von K. Ablesowa und S. Roginsky²¹ eine ähnliche Erklärung geben, die einen beträchtlichen Unterschied in der katalytischen Aktivität von Platinschichten, die durch thermische Verdampfung in Gegenwart und in Abwesenheit von Gasen erhalten wurde. Die Verdampfung des Platins in Abwesenheit von Gasen bildet eine Schicht, deren katalytische Aktivität praktisch gleich null ist.

Andrerseits besteht zweifellos eine negative Wirkung des Kaliums auf die Gasaktivierung der Kohle, die von uns in der vorliegenden Arbeit beschrieben worden ist.

Folglich wird, wenn wir annehmen, dass der endgültige Einfluss des Kaliums auf die Aktivität der nach Gasaktivierung erhaltenen Kohle das Resultat seiner positiven Wirkung im Karbonisationsprozess und der negativen Wirkung bei der Gasaktivierung ist, das Endresultat von dem Überwiegen der ersten oder zweiten Wirkung abhängen.

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss des Kaliums auf den Karbonisationsprozess nicht gesondert untersucht worden, was zu einer endgültigen Entscheidung dieser Frage noch zu tun übrig bleibt.

Nichtdestoweniger scheint uns die von uns gegebene Erklärung am wahrscheinlichsten zu sein.

¹⁹ E. Miller u. K. Schwabe, Z. Elektrochem., **35**, 181 (1929).

²⁰ Nach einer Privatmitteilung von A. N. Frumkin, dem wir hiermit unseren Dank aussprechen.

²¹ K. Ablesowa u. S. Roginsky, Z. physik. Chem. (A) **174**, 449 (1935).

Zusammenfassung

1. Die kaliumhaltigen Kohlen zeigen nach der Aktivierung in Kohlensäureatmosphäre ein desto schwächeres Adsorptionsvermögen, je mehr Kalium vor der Aktivierung in die Kohle eingeführt wurde. Das Adsorptionsvermögen der Kohle fällt linear in Abhängigkeit von der Kaliummenge, die vor der Aktivierung in die Kohle eingeführt wurde und nähert sich dem Adsorptionsvermögen der nicht-aktivierten Ausgangskohle.

2. Die Einführung von Kaliumkarbonat sowohl in die Saccharose vor der Karbonisation, wie auch in die Kohle bewirkt eine bedeutende Herabsetzung der Fähigkeit der Kohle, sich beim Verbrennen in Kohlensäure zu aktivieren.

3. Die Herabsetzung des Adsorptionsvermögens von aktivierter Kohle, die Kalium und Kaliumsalze enthält, wird durch eine Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit der Kohle hervorgerufen, was zu einem Abbrand der äusseren Teilchenoberfläche führt und die Diffusion des aktivierenden Gases in das Innere der Teilchen hindert.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

Eingegangen am
7. Mai 1936.