

Adsorption von Alkali an Kohle

Von *R. Burstein*

In einer vorläufigen Mitteilung über die aktivierte Wasserstoffadsorption an Kohle wurde gezeigt¹, dass bei 950°C entgaste Kohle nicht im Stande ist, Na-Ionen aus einer 0,01 norm. NaOH-Lösung zu adsorbieren, während Kohle, die bei Temperaturen von 300—800°C Wasserstoff adsorbiert hat, Alkali adsorbiert, deren Menge der adsorbierten Menge Wasserstoff äquivalent ist.

Bei einer sorgfältigeren Prüfung dieser Beobachtungen, die an einer grossen Menge verschiedener Kohlen ausgeführt wurden, gelang es uns nicht, die ursprünglichen Resultate völlig zu bestätigen. Diese Versuche haben gezeigt, dass die aus umkristallisiertem Zucker zubereiteten, entgasten Kohlen die Fähigkeit besitzen, im Vakuum Na-Ionen zu adsorbieren, wobei die Adsorption mit der Zunahme des Abbrands wächst. In Tabelle 1 sind einige aus diesen Versuchen erhaltene Daten angeführt.

Tabelle 1

Abbrand in %	Adsorption in cm ³ 0,01 norm. NaOH pro g Kohle
16	2,9
25	5,3
61	9,2

Die Adsorption von Alkali auf Kohle ist offenbar durch das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen Wasserstoff in der aktivier-

¹ Burstein, Frumkin u. Fedotow, J. Am. Chem. Soc., 55, 3052 (1933).

ten Kohle zu erklären. Man kann diesen Effekt wohl kaum durch andere Verunreinigungen erklären, da mehrfache Reinigung der Kohle von Asche mit Salzsäure und Flußsäure keinen Einfluss auf die Adsorption von Alkali hat.

Nach Angaben von Ray² nimmt der Wasserstoffgehalt in der Kohle mit Vergrößerung des Abbrands der Kohle ab, und von einem 20%-igem Abbrand an nimmt er einen konstanten Wert von ungefähr 0,6% an. Auf Grund dieser Angaben kann man die von uns beobachtete Zunahme der Adsorption von Alkali auf der Kohle nur durch den Umstand erklären, dass der auf der Kohle befindliche Wasserstoff nach Massgabe der Aktivierung derselben in einen aktivierten Zustand übergeht.

Reyerson und Jonston³ haben gezeigt, dass sogar im Falle einer chemischen Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein Austausch zwischen dem Wasserstoff und den Ionen der Lösung möglich ist. Diese Autoren haben beobachtet, dass beim Durchgehen von Azetylen durch eine Alkalilösung von D₂O die Konzentration von D₂O abnimmt, was von einem Austausch zwischen Azetylen und schwerem Wasser zeugt.

Bei Berührung von Kohle, welche Alkali adsorbiert hat, mit Luft, scheidet sich das Alkali vollständig aus der Kohle aus. Diese Erscheinung ist analog dem Verhalten platinierter Kohle, deren Adsorption von Alkali bestimmt durch die Anwesenheit von adsorbiertem Wasserstoff bedingt ist.

Bei der Untersuchung des Einflusses des auf Kohle bei hoher Temperatur adsorbierten Wasserstoffs wurde gefunden, dass die Adsorption von NaOH in diesem Falle nur um 1,5—2 cm³ 0,01 norm. NaOH pro g Kohle zunimmt, während die Menge des adsorbierten Wasserstoffs 9 cm³ 0,01 norm. NaOH äquivalent war.

Diese Versuche wurden nachgeprüft an Kohle, die aus Kahlbaum-Saccharose hergestellt wurde. Aus zwei verschiedenen Proben dieses Zuckers wurden Kohlen mit 28%-igem Abbrand hergestellt. Eine Probe ergab nach Entgasung keine Adsorption von NaOH (zum Unterschied gegen die früher untersuchten Kohlen). Nach der Adsorption von Wasserstoff bei 300°C entsprach die Na-Ionenad-

² Ray, Chem. Met. Eng., 28, 981 (1923).

³ Reyerson a. Jonston, J. Am. Chem. Soc., 56, 176 (1934).

sorption $1,6 \text{ cm}^3$ $0,01 \text{ norm. NaOH}$, und nach der Wasserstoffadsorption bei 200°C 2 cm^3 $0,01 \text{ norm. NaOH}$ pro g Kohle. Indessen entsprach die adsorbierte Wasserstoffmenge in unseren Versuchen 9 cm^3 $0,01 \text{ norm. NaOH}$. Die zweite Kohle adsorbierte nach der Entgasung 2 cm^3 $0,01 \text{ norm. NaOH}$ pro g Kohle, und nach der Adsorption von Wasserstoff bei 300°C nimmt die Na-Ionenadsorption bis zu 4 cm^3 zu.

Diese Versuche wurden auch mit Kohle durchgeführt, welche $0,2\%$ Pt enthielt. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Auf der entgasten Kohle wurde Wasserstoff bei 500°C adsorbiert, dann wurde die Kohle auf Zimmertemperatur abgekühlt, und der Wasserstoff wurde aus der Gasphase abgepumpt, wonach die Adsorption des NaOH stattfand. Diese Versuche zeigten, dass sowohl im Falle der entgasten Kohle, als auch im Falle der Kohle, die Wasserstoff bei hoher Temperatur adsorbiert hat, Platin keinen Einfluss auf die Adsorption von Alkali hat. Bei Anwesenheit von Platin beträgt die Adsorption im Falle der Vakuumkohle 2 cm^3 und nach Adsorption von Wasserstoff — 4 cm^3 $0,01 \text{ norm. NaOH}$.

Somit ist also der beobachtete kleine Effekt der Zunahme der Adsorption von Alkali der Aktivierung des Wasserstoffs auf der Oberfläche der Kohle zuzuschreiben und keiner Verunreinigung der Kohle durch Metallspuren, wie Barrer⁴ annimmt.

Die zweite Annahme Barrers besteht darin, dass die Adsorption von Alkali durch das mögliche Vorhandensein von Phenolgruppen in der Kohle bedingt sein kann. Jedoch auch diese Annahme trifft kaum zu, da die Adsorption der Lauge auf Kohle von dem an der Kohle adsorbierten Wasserstoff abhängt. Dies geht daraus hervor, dass bei der Berührung der Kohle mit der Luft das Alkali sich vollständig aus der Kohle ausscheidet.

Indem Barrer von den grossen Wärmeeffekten der aktivierten Adsorption des Wasserstoffs auf Kohle ausgeht, kommt er zu der Behauptung, dass ein Austausch zwischen dem adsorbierten Wasserstoff und den in der Lösung befindlichen Ionen unmöglich ist. Wie jedoch schon bemerkt wurde, haben die Versuche von Reyerson

⁴ Barrer, Proc. Roy. Soc., 149, 253 (1935).

das Vorhandensein eines Austausches im Falle einer chemischen Verbindung des Wasserstoffs mit Kohlenstoff gezeigt.

Karpow-Institut für physikalische Chemie.
Moskau.

*Eingegangen am
30. Dezember 1936.*