

Über die katalytische Aktivität der Kohle in Bezug auf die Bindung von Brom mit Wasserstoff

Von *B. Bruns* und *O. Zarubina*

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Einwirkung des Aktivierungsgrades (des Abbrandes) auf die Adsorptionsfähigkeit der Kohle untersucht. Es ist gezeigt worden, dass bei steigendem Abbrand die Adsorptionsfähigkeit der Kohle kontinuierlich ansteigt, jedoch nur in Bezug auf Dämpfe bei Spannungen kurz unterhalb der gesättigten. Bei Spannungen, die von den gesättigten weit abliegen, weist die Kohle im Bereiche des Abbrandes von 30 bis 60% jeweils ein Maximum auf, dessen Lage von der Kohlenart und dem Aktivierungsverfahren abhängt. Zur Deutung dieser Erscheinung haben wir vorausgesetzt, dass während des ersten Aktivierungsstadiums die Produkte der unvollständigen Karbonisation der organischen Stoffe wegbrennen, hernach aber eine Erweiterung der Poren stattfindet, was ein Sinken der Aktivität in Bezug auf Dämpfe geringer Spannungen herbeiführt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Einwirkung des Kohlenabbrandes auf die katalytische Aktivität untersucht. Als zu katalysierende Reaktion haben wir die Bindung von Brom mit Wasserstoff gewählt, da ja diese Reaktion an der Kohle bereits untersucht wurde² und ihre Durchführung keine Schwierigkeiten bietet. Ferner wirken weder die Ausgangsstoffe noch die Reaktionsprodukte als Katalysatorgifte, sie reagieren auch nicht mit der Kohle, was eine unveränderliche Aktivität derselben bei lang andauernder Reaktion sichert. Die verwendete Kohle wurde von uns aus umkristallisierter Saccharose hergestellt. Die Aktivierung erfolgte im Kohlensäurestrom bei 850°C unter beständigem Rühren der Kohle in einer Quarzkugel.

¹ B. Bruns u. O. Zarubina, Koll. Z., **64**, 279 (1933).

² V. Hofmann u. W. Lemke, Z. anorg. Chem., **208**, 194 (1932).

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurde die dynamische Methode gewählt. Ein durch Alkalielektrolyse gewonnener, von Sauerstoffspuren befreiter und über CaCl_2 getrockneter Wasserstoffstrom passierte 3 Waschflaschen mit trockenem Brom, dessen Temperatur bei 0°C aufrechterhalten wurde. (Die Dampfspannung des Broms beträgt bei dieser Temperatur 66 mm Hg). Das derart bereitete Brom-Wasserstoff-Gemisch konstanter Zusammensetzung passierte das in einem Ölthermostaten untergebrachte und mit 0,5 g der zu untersuchenden Kohle beschickte Reaktionsrohr aus Quarz. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes betrug $835 \text{ cm}^3/\text{St.}$ Nach Beschickung des Rohres mit einer neuen Portion Kohle wurde diese jeweils vor dem Versuche im Laufe von 2 Stunden im Wasserstoffstrom auf 700°C erhitzt. Aus dem Reaktionsrohr gelangte das Gasgemisch in 2 mit 10%-iger Jodkaliumlösung beschickte Waschflaschen; die Menge des nicht in Reaktion getretenen Broms wurde durch Titration mit Hyposulfit bestimmt.

In einem jeden Versuche wurde in Intervallen von je 15 Min. mehrmals die Konzentration des freien Broms bestimmt. In der ersten Periode ist die Konzentration des Broms infolge Adsorption desselben an der Kohle in dem Gemisch, das dem Katalysator entströmt, etwas niedriger als nach Einstellung des stationären Zustandes. Nach Verlauf von 60—80 Min. stellt sich eine konstante Konzentration ein, die sich im weiteren nicht ändert. Die nachstehenden Ausführungen beziehen sich sämtlich auf den stationären Zustand der Katalyse.

In der Arbeit von U. Hofmann und W. Lemke² wurde als Mass der katalytischen Aktivität die Zahl Millimol HBr , die sich im Laufe einer Stunde an einem Gramm Kohle bildet, gewählt und als katalytische Leistung bezeichnet. Dies wäre jedoch nur in dem Falle richtig, wenn die Gegenwirkung zwischen Brom und Wasserstoff an der Kohle als Reaktion nullter Ordnung verlaufen würde, da die von Hofmann als Aktivitätsmass gewählte Grösse der Geschwindigkeitskonstante der nullten Ordnung proportional ist. Wie aber weiter unten gezeigt werden wird, verläuft die Reaktion bei den Versuchstemperaturen ($120-180^\circ\text{C}$) nicht entsprechend der nullten Ordnung, sondern nähert sich mehr der ersten. Aus technischen Gründen haben wir die Reaktion nicht bei gegenseitig verschiedenen Mengenverhältnissen von Brom und Wasserstoff untersucht; über die Reaktionsordnung können wir aber danach urteilen, inwiefern

bei einer Reihe von Temperaturen die Daten der Arrheniusschen Gleichung entsprechen, wenn die Reaktionskonstanten nach der ersten oder nullten Ordnung berechnet werden. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ergibt die Berechnung nach der ersten Ordnung bedeutend weniger schwankende Werte von E , als bei Berechnung nach der nullten Ordnung.

Die Berechnung der Dauer des Kontaktes zwischen dem Reaktionsgemisch und dem Katalysator wurde folgendermassen ausgeführt: Bei der unbedeutenden Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes ($13,8 \text{ cm}^3/\text{Min.}$) kann angenommen werden, dass die Gase ausreichend gut im Reaktionsraum durchgemischt werden, und dass die mittlere Dauer des Aufenthaltes des Gases über dem Katalysator $\frac{V}{13,8}$ beträgt, worin V das Volumen des Reaktionsgefässes bezeichnet. Wenn man noch berücksichtigt, dass die Aufenthaltsdauer im Reaktionsraum von der Temperatur abhängt, so gelangt man zum Ausdruck

$$t = \frac{273 \cdot V}{13,8 \cdot T},$$

worin t die Dauer des Kontaktes und T die absolute Temperatur bedeutet.

Tabelle 1

T°	% Br_2 verwand. in HBr	Berechnet nach der 0. Ordnung		Berechnet nach der 1. Ordnung	
		K	E	K	E
418	93,0	1,90		5,55	31,000
413	82,5	1,67	8,900	3,53	28,400
408	68,7	1,37	13,300	2,32	32,200
398	36,0	0,70	21,900	0,86	

Infolgedessen hielten wir es für möglich, die Reaktionskonstante nach der ersten Ordnung in Bezug auf das gasförmige Brom zu berechnen. Die Änderungen der Wasserstoffmengen wurden nicht berücksichtigt, da ja dieses Element im Reaktionsgemisch in grossem Überschuss anwesend ist. In Tabelle 2 und Fig. 1 werden die Ergebnisse mit Kohlen verschiedener Aktivität angeführt.

Tabelle 2

Kohlenabbrand in %	°C	% Br verwand. in HBr	Geschwindig- keitskonstante
6,5	190	49,0	1,47
	175	11,6	0,27
12	177	84,5	4,11
	185	51,5	1,54
	155	29,6	0,73
34	160	93,3	5,74
	148	61,3	1,97
62	160	98,6	9,16
	148	61,0	1,89
80	145	93,3	5,55
	140	82,6	3,53
	135	68,6	2,32
	125	36,0	0,86
87	150	93,3	5,60
	135	57,7	1,71

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist stimmen im Falle der Kohlen mit 12 und 80% Abbrand, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit bei 3 und 4 Temperaturen gemessen wurde, die nach der ersten Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gut mit der Arrheniusschen Gleichung überein. Fernerhin weisen alle Geraden in Fig. 1 im Bereiche der Versuchsfehler den gleichen Neigungswinkel auf, d. h. die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ an Kohlen verschiedenen Abbrandes ist die gleiche. Die letztere zeigt, dass der Charakter des Prozesses bei steigender Kohlenaktivität sich nicht ändert. Die Kohlen niedrigen Aktivierungsgrades katalysieren also mit denselben Oberflächenbezirken, wie die hoch-

aktivierten; der Unterschied zwischen den beiden Kohlenarten besteht nur in der Anzahl dieser Bezirke. Im Falle der Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff auf Kohle haben wir es mit einem Katalysator zu tun, der nur eine Art aktiver Bezirke aufweist, im Gegensatz zu solchen Beispielen, wie die Oxydation von CO an Eisenoxyd³ oder der Zerfall von Alkohol an Aluminiumoxyd⁴, bei

denen Bezirke von mehreren Typen vorhanden sind, wenn man auf die Annahme eines un stetigen Überganges von den Bezirken hoher Aktivität in diejenigen niedriger Aktivität verzichtet, wie wir dies in einer früheren Arbeit auf Grund der Vergiftung von Hopkalit durch Wasserdämpfe bei der Oxydation von Kohlenoxyd getan haben^{5,6}. Zum selben Schluss gelangten auch Hofmann und Lemke², die die Aktivie-

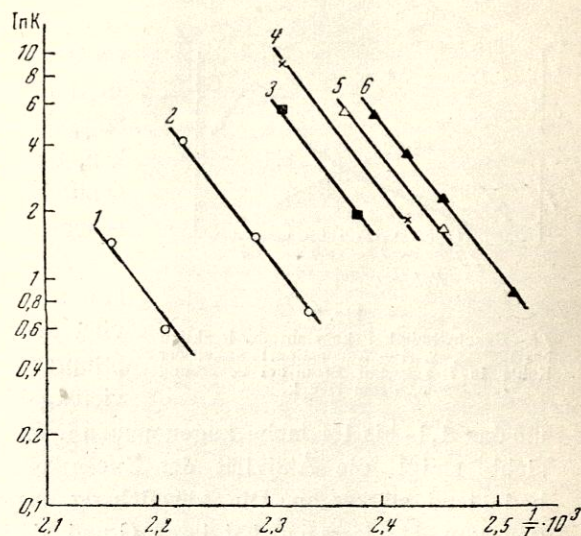


Fig. 1.

1. 6,5%, 2. 12%, 3. 34%, 4. 62%, 5. 87%, 6. 80%.

rungswärme an verschiedenen Kohlenarten, darunter auch an Graphit, bestimmt haben. Wie wir bereits oben gezeigt, haben die genannten Verfasser die Aktivierungswärme entsprechend der nullten Reaktionsordnung berechnet. Selbstverständlich unterscheidet sich deswegen ihr Ergebnis (20 000 cal) von dem von uns errechneten 30 000 cal. Wenn man aber die Zahl Millimol HBr, die sich an einem Gramm Kohle im Laufe einer Stunde in unseren Versuchen gebildet hat, mit der entsprechenden Zahl von Hofmann vergleicht, so gelangt man zu sehr ähnlichen Werten. So hat Hofmann an

³ Eckell, Z. Elektrochem., **38**, 918 (1932).

⁴ Constable, Proc. Roy. Soc., London, A, **108**, 355 (1925).

⁵ N. Schurmowskaja u. B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, **6**, 513 (1937).

⁶ B. Bruns, Acta Physicochimica URSS, im Druck.

„Supranorit“ bei 150°C 14,1 mmol/St. beobachtet, wogegen man an Zuckerkohle von 80% Abbrand unter den gleichen Bedingungen 12,8 mmol/St. erhält.

Fig. 2 zeigt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $H_2 + Br_2$ bei 140°C für Kohlen als Funktion deren Abbrandes, berechnet durch Interpolation und zum Teile durch Extrapolation der in Tabelle 2 und Fig. 1 enthaltenen Daten. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, steigt die

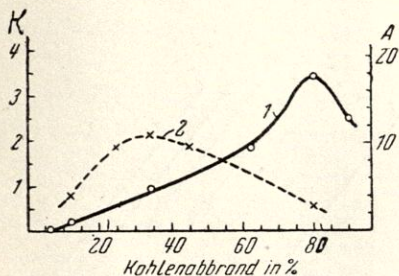


Fig. 2.

1 K —Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 150°C. 2. A —Adsorptionsfähigkeit der Kohle in Bezug auf Brom bei 20°C und 0,25 mm Druck.

katalytische Aktivität der Kohle bei wachsendem Abbrand sehr rasch an und weist ein Maximum bei 80% Abbrand auf. Es ist zu bemerken, dass Hofmann nur ein unwesentliches Ansteigen der katalytischen Aktivität der Kohlen nach der Aktivierung gefunden hat. So hat, z. B., die katalytische Aktivität der Kohlen „Carboraffin“ und „Supranorit“ u. a. bei einer Aktivierung bis 40—60% Abbrand nur

um das 1,1- bis 1,4-fache zugenommen⁷. Wie man aber aus Tabelle 2 sieht steigt die Aktivität der Zuckerkohle in unserem Versuche bedeutend stärker an. Die Abweichung unserer Zahlen von denjenigen von Hofmann hat ihren Grund darin, dass dieser als inaktive Kohle eine ausreichend aktivierte verwendet hat. Um zu einer in der Tat unaktivierten Kohle zu gelangen, führen wir die Karbonisation der organischen Stoffe bei möglichst niedrigen Temperaturen (500°C) aus und glühen alsdann die derart gewonnene Kohle mehrere Stunden lang im Vakuum bei 900°C. Wenn man die Karbonisation ohne diese Vorsichtsmassregeln durchführt, so wird die Kohle bei ihrer Gewinnung mit Leichtigkeit durch den Luftsauerstoff aktiviert und weist noch vor der eigentlichen Aktivierung bei hoher Temperatur in Kohlensäure bereits eine ausreichend entwickelte Oberfläche auf. In Fig. 2 bezeichnet die punktierte Kurve die Adsorptionsfähigkeit derselben Kohle in Bezug auf Bromdämpfe bei 20°C und 0,25 mm Druck, bestimmt nach der Methode von McBain.

⁷ Mit Ausnahme verschiedener Ruß-Sorten, deren Aktivität um das 4,8- bis 17-fache zugenommen hat.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass das Maximum der Adsorptionsfähigkeit einem bedeutend geringeren Abbrand entspricht als das Maximum der katalytischen Aktivität. Wie anfangs erwähnt, ist das Sinken der Adsorptionsfähigkeit wahrscheinlich mit einer Erweiterung der Kohlenporen nach Beseitigung sämtlicher organischer Rückstände verknüpft.

Wenn aber enge Poren für die Adsorption bei kleinen Dampfspannungen von Vorteil sind, so können sie demgegenüber auf die katalytische Aktivität nachteilig einwirken, indem sie die Diffusion der reagierenden Moleküle in die Kohle oder auch die entgegengesetzte Diffusion der Reaktionsprodukte aus der Kohle hindern. Demzufolge ist anzunehmen, dass die Erweiterung der Poren, indem sie die Diffusion zu der inneren Kohlenoberfläche erleichtert, einen Anstieg der katalytischen Aktivität begünstigen wird und dass das Sinken der katalytischen Aktivität bei starkem Abbrand durch andere Ursachen als das normal zu beobachtende Sinken der Adsorptionsfähigkeit bei mittlerem Abbrand herbeigeführt wird.

Zwecks Deutung des Sinkens der katalytischen Aktivität halten wir es für zweckmässig, auf die bei der Aktivierung von Graphit beobachteten Erscheinungen zurückzugreifen. Wie Hofmann und Lemke² gezeigt haben, wird die Aktivierung von Graphit bis 50% Abbrand durch ein Sinken der katalytischen Aktivität etwa bis zur Hälfte begleitet. Wie aus der Arbeit von Bach und Lewitin⁸ folgt, sinkt um etwa denselben Wert auch die Adsorptionsfähigkeit von Graphit. Durch Beobachtungen unter dem Mikroskop haben genannte Forscher gezeigt, dass das Wegbrennen einzelner Graphitkriställchen durch eine Beseitigung der Unebenheiten der Oberfläche begleitet wird. Das Sinken der Adsorptionsfähigkeit hierbei kann sowohl auf die Verkleinerung der gesamten geometrischen Oberfläche der Teilchen, als auch auf die Verkleinerung der Zahl besonderer Oberflächenbezirke, denen wahrscheinlich ein höheres Adsorptionspotential eigen ist, zurückgeführt werden. Bei weiterer Aktivierung der ohnehin schon ausreichend aktiven Kohle ist es natürlich kaum möglich über eine Beseitigung der Unebenheiten der einzelnen Kriställchen zu sprechen, da deren Dimensionen sehr klein sind. Es wäre wohl richtiger hier das Wegbrennen der kleineren Kriställ-

⁸ N. Bach u. I. Lewitin, Koll. Z., 64, 22 (1933).

chen und eine Anreicherung der Kohle an den grösseren anzunehmen. Ohne jetzt die Frage zu beantworten, ob die Reaktion der Bindung von Brom mit Wasserstoff nur auf besonderen bevorzugten Bezirken der Graphitkriställchen, oder auch auf der gesamten Oberfläche stattfindet, können wir jetzt schon annehmen, dass das Sinken der katalytischen Aktivität beim Abbrand oberhalb 80% durch ähnliche Ursachen herbeigeführt wird, wie auch das Sinken der katalytischen Aktivität und der Adsorptionsfähigkeit von Graphit bei seiner Aktivierung.

Die Erscheinung des Wegbrennens der kleinen Kriställchen und der Anreicherung der Kohle an grösseren hat wahrscheinlich auch beim Sinken der Adsorptionsfähigkeit der Kohle eine Rolle gespielt. Wenn nun zu Beginn des Sinkens der Adsorptionsfähigkeit die Porenerweiterung der vorherrschende Faktor ist, so ist bei ausreichend erweiterten Poren, deren Durchmesser nicht mehr von Bedeutung und die Adsorptionsfähigkeit wird von nun an nur von der Grösse und dem Adsorptionspotential der Kapillaroberfläche abhängen. Infolgedessen ist es sehr wahrscheinlich, dass bei sehr starkem Abbrand das Sinken sowohl der katalytischen Aktivität, als auch der Adsorptionsfähigkeit auf dieselben Ursachen — das Wegbrennen der kleinen Kristalle zurückzuführen ist.

Zusammenfassung

1. Bei der Aktivierung von Zuckerkohle weist die katalytische Aktivität derselben in Bezug auf die Reaktion $H_2 + Br_2$ ein Maximum bei etwa 80% Abbrand auf, während der Adsorptionsfähigkeit ein Maximum bei 35% Abbrand eigen ist.

2. Die Aktivierungswärme der Reaktion $H_2 + Br_2$ hängt von dem Abbrand nicht ab und beträgt im Mittel etwa 30 000 cal für alle untersuchten Kohlenarten.

3. Auf Grund der früheren Untersuchungen wird der Entstehungsmechanismus des katalytischen Aktivitätsmaximums bei einem bestimmten Abbrande gedeutet.

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

Eingegangen am
3. März 1933.