

Versuche über den Einfluss der Gasbeladung von reiner (platinfreier) Kohle auf die Adsorption von Säuren und Alkalien unter verschiedenen Bedingungen.

## 1.

In der vorangehenden Abhandlung konnte gezeigt werden, dass das Verhalten von platinierter Kohle Elektrolyten gegenüber durch die Gasatmosphäre vollständig bestimmt wird, dass aber im Falle von unplatinierter Kohle unter den beschriebenen Bedingungen die Natur der Gasatmosphäre einen nur verhältnismässig kleinen Einfluss ausübt. Es schien naheliegend, anzunehmen, dass die Verschiedenheit in dem Verhalten dieser zwei Kohlearten dadurch bedingt ist, dass der Wasserstoff in Abwesenheit eines Katalysators den an der Kohle adsorbierten Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht reduzieren kann und dass dementsprechend Versuche bei höherer Temperatur zu ganz anderen Resultaten führen müssen.

Erhitzt man aber Kohle, die mit Luft oder  $CO_2$  bei  $1000^\circ$  aktiviert wurde, in einem Wasserstoffstrome und lässt sie dann auch nur für eine ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung kommen, so erhält man ein Produkt, dessen Eigenschaften sich nur wenig von den Eigenschaften einer Kohle unterscheiden, die im Wasserstoffe nicht geglüht wurde. Es ist dementsprechend anzunehmen, dass die adsorbierte Sauerstoffschicht sich an der Kohlenoberfläche schon im Laufe dieser kurzen Berührungszeit vollständig ausbilden kann und dass man den Versuch in anderer Weise ausführen muss, wenn man über das Verhalten von sauerstofffreier Kohle unterrichtet werden will. Nichtsdestoweniger ist das Glühen im Wasserstoff eine nützliche Operation, insofern es, worauf KOLTHOFF<sup>1)</sup> zuerst hingewiesen hat, das Adsorptionsvermögen der Kohle Säuren gegenüber in vielen Fällen vergrößert. Es werden nämlich durch Glühen im Wasserstoff adsorbierte

<sup>1)</sup> KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 556. 1927.

Fremdstoffe von der Kohlenoberfläche leicht entfernt. Dieser Umstand ist besonders von Bedeutung, wenn die Verkohlung des Zuckers mit Hilfe eines Gasbrenners ausgeführt wird, so dass die Kohle Gelegenheit hat, grössere Mengen von  $SO_2$  zu adsorbieren. Wir beobachteten nämlich immer eine sehr merkliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn wir eine auf diese Weise hergestellte Kohle im  $H_2$ -Strome erhitzten. Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden folgende Versuche angestellt:

Eine Probe von reinem Rohrzucker wurde auf einem Gasbrenner, eine andere auf einem elektrischen Ofen verkohlt; im letzteren Falle wurde jeglicher Zutritt von verunreinigter Laboratoriumsluft zur Kohle mit grösster Sorgfalt ausgeschlossen. Beide Kohleproben wurden dann unter vergleichbaren Bedingungen mit  $CO_2$  aktiviert und 2 Stunden in einem  $H_2$ -Strome auf  $1000^\circ$  erhitzt. In Tabelle 1 sind die Mengen  $HCl$  angegeben, die von je 0.25 g Kohle in beiden Fällen aus  $10\text{ cm}^3$  einer 0.01 norm.  $HCl$ -Lösung vor und nach der Behandlung mit Wasserstoff adsorbiert wurden.

Tabelle 1.

|                                                | Kubikzentimeter<br>0.01 norm. $HCl$ , adsorbiert<br>vor dem Erhitzen<br>im $H_2$ -Strome | Kubikzentimeter<br>0.01 norm. $HCl$ , adsorbiert<br>nach dem Erhitzen<br>im $H_2$ -Strome |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Probe 1, auf einem Gasbrenner verkohlt . . . . | 4.6                                                                                      | 6.4                                                                                       |
| Probe 2, auf einem elektrischen Ofen verkohlt  | 6.1                                                                                      | 6.4                                                                                       |

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die durch das Erhitzen im  $H_2$ -Strome bedingte Veränderung des Adsorptionsvermögens im Falle der auf einem elektrischen Ofen verkohlten Kohle sehr geringfügig ist. Wurde aber diese Kohle für einige Zeit der Einwirkung von Laboratoriumsluft in der Nähe eines brennenden Gasbrenners ausgesetzt, so verringerte sich ihr Adsorptionsvermögen von  $6,4\text{ cm}^3$  auf  $4,8\text{ cm}^3$ . Durch Erhitzen im  $H_2$ -Strome konnte das ursprüngliche Adsorptionsvermögen wiederhergestellt werden.

SCHILOW und TSCHMUTOW<sup>1)</sup> haben vor kurzem die Bedeutung des Erhitzens von aktivierter Kohle im Wasserstoff hervorgehoben.

<sup>1)</sup> SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. 133, 188. 1928.

Sie nehmen dabei an, dass adsorbiertes Kohlendioxyd, welches sonst von der Kohlenoberfläche sehr fest zurückgehalten werden soll, während dieser Operation entfernt wird. Dieses soll nicht bestritten werden, es folgt aber wohl aus unseren Versuchen mit  $SO_2$ -freier Kohle, dass das adsorbierte Kohlendioxyd von der Salzsäure entweder leicht verdrängt wird oder deren Adsorption nicht merklich beeinflusst<sup>1)</sup>. Jedenfalls erscheint es uns angesichts der in der Tabelle 1 angeführten Daten kaum zweckmässig, eine Kohle, die in  $H_2$  erhitzt wurde, dann aber mit Luft in Berührung kam, Wasserstoffkohle zu nennen, wie es SCHLOW und TSCHMUTOW tun. Auf den Mechanismus der Entfernung von adsorbierten Substanzen von der Kohlenoberfläche während des Erhitzens im  $H_2$ -Strome werden wir weiter unten noch zurückkommen.

## 2.

Resultate, die von den soeben beschriebenen gänzlich verschieden sind, erhält man, wenn die Kohle, die in einem  $H_2$ -Strome erhitzt wurde, in die wässrige Lösung unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff eingeführt wird. Ein Versuch dieser Art ist schon von KOLTHOFF<sup>2)</sup> angestellt worden, der sich zu dem Schluss gezwungen fühlte, dass die Gasbeladung in keinem Fall einen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen unplatinierter Kohle auszuüben vermag. Wie wir gleich zeigen werden, führten unsere Versuche zu ganz anderen Ergebnissen, so dass es uns wahrscheinlich erscheint, dass es KOLTHOFF trotz aller der von ihm getroffenen Vorsichtsmassregeln doch nicht gelungen ist, den Zutritt von Sauerstoff vollständig auszuschliessen<sup>3)</sup>. Unsere Versuche wurden wie folgt ausgeführt. Dreifach umkristallisierter Rohrzucker wurde auf einem elektrischen Ofen in einer Quarzschale verkohlt, so dass jegliche Möglichkeit eines Eindringens von Platinspuren in die Kohle ausgeschlossen war. Die Kohle wurde dann in der üblichen Weise aktiviert. Die Herstellung und Reinigung des Wasserstoffs geschah mit Hilfe derselben Apparatur, die in der vorangehenden Arbeit schon beschrieben wurde; der Wasserstoff wurde aber

<sup>1)</sup> In letzterer Beziehung waren allerdings die Verhältnisse in den Versuchen von SCHLOW und TSCHMUTOW insofern verschieden, als sie die hydrolytische Adsorption bestimmten und die Reaktion der Lösung dementsprechend alkalisch war.

<sup>2)</sup> KOLTHOFF, loc. cit., S. 555. <sup>3)</sup> Nach freundlicher Privatmitteilung von Prof. KOLTHOFF hat er die Versuche so ausgeführt, dass er die Kohle in Wasserstoff auf  $1000^\circ$  erhitzte, in Wasserstoff abkühlen liess und sie dann mittels eines umgebogenen Rohres in die Lösung fallen liess, durch welche  $H_2$  perlte. Wahrscheinlich hat die Kohle also Gelegenheit gehabt, eine Spur Sauerstoff zu adsorbieren.

noch mit  $CaCl_2$  und dann mit flüssiger Luft getrocknet. Dieser Teil der Apparatur war ganz aus Glas hergestellt. Die Kohle (0.5 g) wurde in einem Quarzschiffchen erhitzt, welches sich in dem Quarzrohr  $E$  befand (Fig. 1). Dieses Rohr hatte an seinen Enden zwei Quarz- bzw. Glasschliffe und war mit deren Hilfe einerseits mit dem Wasserstoffgenerator, andererseits mit einem Gefäss aus Jenaer Duranglas  $G$  ver-

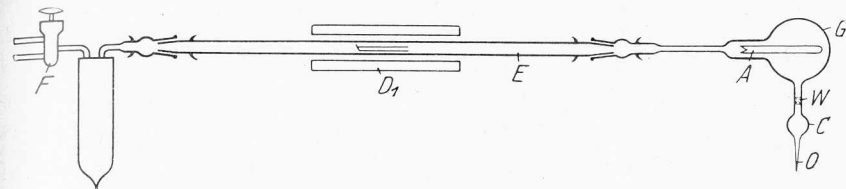


Fig. 1.

bunden, in dem der eigentliche Adsorptionsversuch ausgeführt wurde. Die Lösung, die in diesen Versuchen zur Verwendung kam, befand sich in einem Rohre, welches auf Fig. 2 abgebildet ist. Vor dem Versuche wurde die Lösung (10 cm<sup>3</sup>) in  $A$  eingefüllt, das Zuleitungsrohr  $H$  an einen  $H_2$ -Generator angeschmolzen und Wasserstoff 3 Stunden lang durch die Lösung durchgeblasen, wobei die Lösung von Zeit zu Zeit bis zum Sieden erhitzt wurde, um allen gelösten Sauerstoff auszutreiben. Die Öffnung  $D$  wurde dann zugeschmolzen und das Rohr  $H$  von dem Wasserstoffgenerator abgeschmolzen. Um jetzt die Konzentration der Lösung in  $A$ , die durch das Durchblasen von Wasserstoff verändert werden konnte, zu bestimmen, wurde ein Teil der Lösung aus  $A$  in die Kugel  $B$  herübergebracht und diese dann abgeschmolzen. Die Konzentration der Lösung in  $B$  konnte dann später durch Titration ermittelt werden. Das Rohr  $A$  wurde in das Gefäss  $G$  eingeführt und dieses dann an das Rohr  $E$  angeschmolzen. Das Gefäss  $G$  war

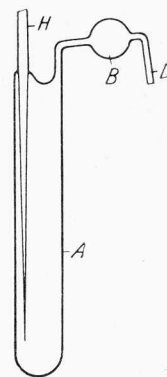


Fig. 2.

mit einem kugelförmigen seitlichen Ansätze  $C$  versehen; zwischen  $C$  und dem übrigen Teile des Gefässes  $G$  befand sich eine Filterplatte aus Jenaer Glas  $W$ . Der eigentliche Versuch verlief nun wie folgt: Nachdem die Öffnung  $O$  zugeschmolzen wurde, wurde das ganze System evakuiert und mit Hilfe des Dreiweghahns  $F$  mit Wasserstoff ausgespült; diese Operation wurde fünf- bis sechsmal wiederholt, wobei die Temperatur des elektrischen Ofens  $D$  auf  $1000^\circ$  gebracht wurde. Dann wurde  $O$

unter Wasser geöffnet, ein Wasserstoffstrom während 4 Stunden durch das System durchgelassen, *O* wieder zugeschmolzen und der Ofen ausgeschaltet. Nachdem das ganze System Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde das Rohr *E* vom  $H_2$ -Generator abgeschmolzen und in eine vertikale Lage gebracht, so dass die Kohle in das Gefäß *G* gelangte. Dieses wurde dann vom Rohre *E* abgeschmolzen und bis zur Zertrümmerung von *A* geschüttelt, so dass die Kohle mit der Lösung in Berührung kam. Nachdem das Schütteln noch 3 Stunden fortgesetzt wurde, wurde ein Teil der Lösung durch vorsichtiges Erwärmen des Gefäßes *G* in die Kugel *C* durch die Filterplatte *W* herübergepresst und auf diese Weise von der Kohle getrennt. Jetzt blieb es noch übrig, die Kugel *C* von *G* abzuschneiden und die Lösung in *C* zu titrieren. Der Rest der Lösung in *G* wurde nun mit der Kohle unter Luftzutritt geschüttelt, um die Adsorptionswirkung der mit Sauerstoff beladenen Kohle zu ermitteln. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 angeführt; die ursprüngliche Konzentration der *KCl*-Lösung war normal, die der *HCl*- und *NaOH*-Lösungen etwa 0.01 norm. Die adsorbierten Mengen sind in Millimolen pro Gramm Kohle angegeben.

Tabelle 2.

|                   | Kohle, gesättigt mit $H_2$ ,<br>adsorbiert <i>KOH</i> | Kohle unter Luftzutritt<br>adsorbiert <i>HCl</i> |
|-------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Lösung <i>KCl</i> |                                                       |                                                  |
| I                 | 0.0215                                                | 0.025                                            |
| II                | 0.021                                                 | 0.025                                            |
| III               | 0.0205                                                |                                                  |
|                   | Kohle, gesättigt mit $H_2$ ,<br>adsorbiert <i>HCl</i> | Kohle unter Luftzutritt<br>adsorbiert <i>HCl</i> |
| Lösung <i>HCl</i> |                                                       |                                                  |
| IV                | 0.0                                                   | 0.14                                             |
| V                 | 0.0                                                   | 0.139                                            |
| VI                | 0.0                                                   |                                                  |
|                   | Kohle, gesättigt mit $H_2$ ,<br>adsorbiert <i>KOH</i> | Kohle unter Luftzutritt<br>adsorbiert <i>KOH</i> |
| Lösung <i>KOH</i> |                                                       |                                                  |
| VII               | 0.066                                                 | 0.0                                              |
| VIII              | 0.0655                                                | 0.0                                              |

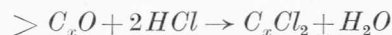
Aus Tabelle 2 folgt, dass auch unplatinierte Kohle nicht Säuren, sondern nur Basen adsorbiert, wenn Sauerstoff von ihrer Oberfläche entfernt und durch Wasserstoff ersetzt ist. Die aktivierte Kohle muss also unter diesen Umständen in Berührung mit einer wässrigen Lösung keine positive, sondern eine negative Ladung annehmen.

## 3.

Die Veränderung der Adsorptionseigenschaften der Kohlenoberfläche als Folge der Reduktion der Sauerstoffbeladung kann auch auf eine andere Weise demonstriert werden. Wie MILLER<sup>1)</sup> und KOLTHOFF<sup>2)</sup> gezeigt haben, werden adsorbierte Säuren an der Kohle bei höherer Temperatur sehr fest zurückgehalten. Auf Grund unserer Versuche über die Adsorption von Säuren aus wässrigen Lösungen vermuteten wir, dass dieses Phänomen mit der Anwesenheit einer an der Kohlenoberfläche adsorbierten Sauerstoffschicht eng verbunden ist. Um diese Frage aufzuklären, haben wir einige Versuche über die relative Geschwindigkeit der Abgabe von adsorbierter Salzsäure durch Kohle, die in einem  $H_2$ -,  $N_2$ - oder  $N_2 + O_2$ -Strome erhitzt wurde, angestellt. Die Versuche wurden, wie folgt, ausgeführt. Die Kohle wurde mit wässriger Salzsäure geschüttelt und bei 100° getrocknet. Eine abgewogene Menge dieser Kohle wurde in einem Quarzschiffchen in ein Quarzrohr mit einem umgebogenen Ende eingeführt. Dieses Ende tauchte in Wasser, durch das andere wurden die Gase zugeleitet. Die Flüssigkeit, durch welche das aus dem Rohre austretende Gas perlen musste, wurde von Zeit zu Zeit titriert, um die freigemachte Menge Salzsäure zu ermitteln. Der Wasserstoff wurde, wie oben angegeben, gereinigt und getrocknet. Der Stickstoff wurde zuerst über metallisches Kupfer bei 400° geleitet und dann mit  $Na_2S_2O_4$  nach KAUTSKY<sup>3)</sup> von den letzten Sauerstoffspuren und mit alkalischer  $Pb(OH)_2$ -Lösung von Schwefelverbindungen befreit. Die Trocknung erfolgte mittels  $CaCl_2$  und flüssiger Luft. Das  $N_2 + O_2$ -Gemisch enthielt 96%  $N_2$  und 4%  $O_2$  und wurde mit Hilfe von Natronkalk und  $CaCl_2$  gereinigt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug in allen Versuchen 1000 cm<sup>3</sup> pro Stunde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt. Wie ersichtlich, genügen 2400 cm<sup>3</sup>  $H_2$  (praktisch sogar 600 cm<sup>3</sup>), um die gesamte Salzsäure zu entfernen, während im Falle von  $N_2$  oder  $N_2 + O_2$

<sup>1)</sup> MILLER, J. physic. Chem. 30, 1037. 1927.<sup>2)</sup> KOLTHOFF, loc. cit.<sup>3)</sup> KAUTSKY, Z. anorgan. Chem. 152, 342. 1926.

auf der Kohle auch dann noch beträchtliche Mengen Salzsäure hinterbleiben, wenn bereits 7800 cm<sup>3</sup> durch das Rohr durchgeleitet worden sind. Ein Teil der fehlenden Salzsäure kann mit Hilfe von Wasserstoff freigemacht werden, man beobachtet aber immer im ganzen ein gewisses Defizit an Salzsäure, wenn Wasserstoff nicht von vornherein in das Rohr eingeführt wurde. Dieses rührt wahrscheinlich davon her, dass an der Kohlenoberfläche in Abwesenheit von H<sub>2</sub> eine Reaktion etwa nach dem Schema



vor sich geht, wobei organische Chlorverbindungen entstehen, denn wir konnten in diesem Falle (d. h. in einem N<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>-Strome) noch eine gewisse Menge von Chlorverbindungen, die von Wasser nicht zurückgehalten wurden, mit Hilfe einer Waschflasche mit alkoholischer NaOH-Lösung absorbieren. Die Beschleunigung der HCl-Entwicklung im H<sub>2</sub>-Strome kann nicht auf die verdrängende Wirkung des Wassers, welches durch die Wechselwirkung zwischen H<sub>2</sub> und dem an der Kohle adsorbierten Sauerstoff entsteht, erklärt werden, denn die Geschwindigkeit der HCl-Entwicklung im feuchten Stickstoffe, wenn auch grösser als die im trockenen Gase beobachtete, ist doch wesentlich kleiner als die Geschwindigkeit der HCl-Entwicklung in einem H<sub>2</sub>-Strome (Tabelle 4).

Der Unterschied zwischen der Wirkung von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> bleibt auch bei höherer Temperatur im vollen Masse bestehen, wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich ist. Diese Versuche sind mit einer anderen Probe Kohle angestellt.

Tabelle 3.  $t = 450^\circ$ ; 0.25 g Kohle.

| Kubikzentimeter Gas                   | Kubikzentimeter 0.01 norm. HCl freigesetzt |                                 |                |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
|                                       | H <sub>2</sub>                             | N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
| 300                                   | 4.80                                       | 1.26                            | 1.12           |
| 300                                   | 0.39                                       | 0.52                            | 0.40           |
| 600                                   | 0.12                                       |                                 |                |
| 1200                                  | 0.08                                       | 1.65                            | 1.13           |
| 1800                                  | —                                          |                                 |                |
| 3600                                  | —                                          | 0.63                            | 0.50           |
|                                       | 5.40                                       | 4.06                            | 3.15           |
| im H <sub>2</sub> -Strome freigesetzt |                                            | 0.43                            | 1.05           |
|                                       |                                            | 4.49                            | 4.20           |

Tabelle 4.  $t = 450^\circ$ .

| Kubikzentimeter Gas N <sub>2</sub> , mit H <sub>2</sub> O-Dampf bei 18° gesättigt | Kubikzentimeter 0.01 norm. HCl freigesetzt |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 600                                                                               | 2.78                                       |
| 6600                                                                              | 2.7                                        |
|                                                                                   | in H <sub>2</sub> 0.05                     |
|                                                                                   | 5.53                                       |

Tabelle 5. 0.5 g Kohle.

| Kubikzentimeter H <sub>2</sub> | Kubikzentimeter 0.01 norm. HCl freigesetzt | $t$ Grad |
|--------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| 250                            | 0.60                                       | 200      |
| 250                            | 0.95                                       | 300      |
| 600                            | 0.58                                       | 300      |
| 250                            | 2.76                                       | 400      |
| 1200                           | 3.00                                       | 400      |
| 1200                           | 0.75                                       | 400      |
| 1200                           | 0.25                                       | 400      |
| 1200                           | 0.05                                       | 500      |
| 1200                           | 0.00                                       | 800      |
| 7350                           | 8.94                                       |          |

Tabelle 6. 0.5 g Kohle.

| Kubikzentimeter N <sub>2</sub>        | Kubikzentimeter 0.01 norm. HCl freigesetzt | $t$ Grad |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| 250                                   | 0.40                                       | 200      |
| 250                                   | 0.47                                       | 300      |
| 600                                   | 0.36                                       | 300      |
| 2400                                  | 1.45                                       | 400      |
| 3600                                  | 0.25                                       | 400      |
| 2400                                  | 1.10                                       | 500      |
| 1200                                  | 0.40                                       | 500      |
| 1200                                  | 0.63                                       | 650      |
| 14400                                 | 2.70                                       | 650      |
| 6000                                  | 0.05                                       | 750      |
| 32300                                 | 7.81                                       |          |
| mit alkohol. Natronlauge festgehalten |                                            | 0.8      |
|                                       |                                            | 8.61     |

Wenn auch die Versuche, deren Resultate in den Tabellen 3 bis 6 angeführt sind, nur als halbquantitativ betrachtet werden können, so zeigen sie doch deutlich, dass der Einfluss von Wasserstoff auf die Adsorption von HCl auch bei höheren Temperaturen bestehen bleibt.

### Zusammenfassung.

Erhitzt man aktivierte Kohle auf 1000° im Wasserstoff und führt sie in eine von Sauerstoff befreite Lösung unter Bedingungen ein, die ein Eindringen von Luft in die Apparatur ausschliessen, so beobachtet man eine vollständige Umkehr des Adsorptionsverhaltens der Kohle. Die Kohle adsorbiert unter diesen Umständen keine Säure, wohl aber Alkali, so dass eine neutrale Lösung in Kontakt mit der Kohle sauer wird.

Setzt man aber diese Kohle der Einwirkung von Luft aus, so wird ihre ursprüngliche Sauerstoffbeladung und gleichzeitig ihre Fähigkeit, Säuren zu adsorbieren, wiederhergestellt.

Kohle, die Gelegenheit hatte,  $SO_2$  aus der Laboratoriumsluft zu adsorbieren, wird durch Erhitzen im  $H_2$ -Strome von anhaftenden Schwefelverbindungen befreit, wodurch ihr Vermögen, Säuren aus wässriger Lösung in Gegenwart von Luft zu adsorbieren, merklich erhöht wird. Wurde die Aktivierung der Kohle unter völligem Ausschluss von  $SO_2$  ausgeführt, so beobachtet man nach dem Glühen der Kohle im Wasserstoff keine merkliche Steigerung ihres Adsorptionsvermögens Säuren gegenüber.

Kohle, die adsorbierte Salzsäure enthält, gibt diese viel leichter ab, wenn sie in einem  $H_2$ -Strome erhitzt wird, als in dem Falle, wenn die Erhitzung in  $N_2$  erfolgt.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie.