

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. IV.

Über die Adsorption von Säuren durch entgaste und durch wasserstoffgesättigte Kohle.

Von

R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 30.)

Versuche über die Adsorption von Säuren an entgaster Kohle, über die Adsorption in Gegenwart von wechselnden Sauerstoffmengen und über die Adsorption an wasserstoffgesättigter platinierter Kohle werden beschrieben und Schlüsse über den Mechanismus der Säureadsorption aus ihnen gezogen. Es wird angegeben, wie sich die Adsorptionseigenschaften der Kohlenoberfläche Säuren gegenüber beim Erhitzen im Vakuum verändern.

I. Einleitung.

In der vorläufigen Mitteilung von R. BURSTEIN und A. FRUMKIN¹⁾ wurde nachgewiesen, dass aktivierte Kohle, welche längere Zeit bei 1000° erhitzt wurde, die Fähigkeit verliert, Salzsäure aus verdünnten (0.01 norm.) Lösungen zu adsorbieren; in Berührung mit Sauerstoff wird die Adsorptionsfähigkeit der Kohle Säuren gegenüber wieder hergestellt, und zwar ist in diesem Falle, wie durch spätere Versuche gezeigt wurde²⁾, die adsorbierte Säuremenge der aufgenommenen Menge Sauerstoff äquivalent, solange letztere unter einer gewissen Grenze bleibt.

Dadurch wurde der durch eine Reihe von früheren Arbeiten³⁾ über sauerstoff- und wasserstoffbeladene Kohle begründete Schluss bestätigt, wonach die hohe Adsorbierbarkeit der Säuren, die bekanntlich zu einer hydrolytischen Spaltung von Neutralsalzen führen kann, durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingt ist.

Die Richtigkeit dieser Theorie sowie der Beobachtungen von BURSTEIN und FRUMKIN ist von SCHILOW und TSCHMUTOW bezweifelt

¹⁾ R. BURSTEIN und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 219. 1929.

²⁾ FRUMKIN, Koll. Z. 51, 123. 1930. ³⁾ FRUMKIN und OBRUTSCHEWA, Z. anorg. Ch. 158, 84. 1926. FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1816. 1927. BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 141, 141. 1929. BURSTEIN und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 141, 158. 1929.

worden. SCHLOW und TSCHMUTOW erklärten in ihrer ersten, diesem Gegenstand gewidmeten Arbeit¹⁾ die hydrolytische Spaltung von Neutralsalzen durch Kohle durch eine primäre Adsorption von Cl^- -Ionen, welche dann aus der neutralen Lösung H^+ -Ionen trotz ihrer kleineren Konzentration vorzugsweise adsorbieren. Eine Adsorption dieser Art würde die Kohle negativ aufladen. In einer späteren Arbeit beschreiben SCHLOW und TSCHMUTOW²⁾ Versuche mit entgaster Kohle, wobei festgestellt wird, dass entgaste Kohle aus neutralen KCl -Lösungen keine Säure adsorbiert. Dagegen wurde aus verdünnten (etwa 0.01 norm.) HCl -Lösungen, im Gegensatz zu den Befunden von BURSTEIN und FRUMKIN, eine merkliche, wenn auch kleine Säureadsorption beobachtet, welche SCHLOW und TSCHMUTOW zunächst als eine molekulare Adsorption deuteten. Um das Auftreten der Säureadsorption aus neutralen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff zu erklären, nehmen SCHLOW und TSCHMUTOW in dieser Arbeit eine Bildung von OH^- -Ionen auf Kosten des adsorbierten Sauerstoffs an, welche dann mit den Anionen der Lösung umgetauscht werden (bzw. unter intermediärer Bildung von HCO_3^- -Ionen auf Kosten der Kohlen-säure, welche durch Oxydation der Kohle entstehen kann). Diese Erklärung nähert sich schon wenigstens in dem wesentlichsten Punkte der von uns aufgestellten Theorie. In den im Laufe der letzten Monate erschienenen Arbeiten³⁾ stellen sich SCHLOW und TSCHMUTOW schon durchaus auf den Standpunkt, dass die Säureadsorption durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingt ist, wobei dieses allerdings als eine vollständig neue Theorie aufgestellt wird. Den wesentlichsten Unterschied unserem Standpunkte gegenüber erblicken dabei die zitierten Autoren scheinbar darin, dass wir die Bildung von OH^- -Ionen auf der Kohlenoberfläche, welche eine positive Aufladung der Kohle mit sich bringt und die Säureadsorption hervorruft, mit der Einstellung einer durch die Sauerstoffbeladung bedingten Potentialdifferenz zwischen Kohle und Lösung in Zusammenhang bringen, während SCHLOW und TSCHMUTOW von Oberflächenoxyden mit basischen Eigenschaften sprechen. Wir glauben, dass eine Gegenüberstellung dieser Art durchaus unbegründet ist. Dass aktivierte Kohle sich wie eine Sauerstoffelektrode verhält, deren Potential vom p_H der Lösung abhängt, ist eine experimentelle Tatsache, die übrigens bekanntlich sogar tech-

¹⁾ Z. physikal. Ch. 133, 200. 1928. ²⁾ SCHLOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Ch. 143, 41. 1929. ³⁾ Z. physikal. Ch. (A) 148, 233. 1930. SCHLOW, Koll. Z. 52, 107. 1930.

nisch verwendet wird. Daraus folgt aber mit Notwendigkeit, dass, wenn Kohle mit einer elektrolythaltigen Lösung in Berührung gebracht wird, Adsorptionsvorgänge auftreten müssen, welche mit dem Austausch von OH^- - (oder H^+ -) Ionen zwischen beiden Phasen verknüpft sind¹⁾.

Die Vorstellung, der zufolge die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche einer Sauerstoffelektrode einfach so erfolgt, dass die notwendige Menge von OH^- -Ionen in die Lösung geschickt wird und die positiven Ladungen der Oberfläche eine äquivalente Menge Anionen anziehen, ist nicht die einzig mögliche unter denen, welche das Zustandekommen eines O_2 -Potentials zu deuten erlauben, aber sicher die einfachste, und genügt vollkommen zur Erklärung des Adsorptionsverhaltens von Kohle, die bei hoher Temperatur aktiviert wurde (oder die nach Entgasung mit Sauerstoff in Berührung gebracht wurde)²⁾. Dabei haben wir aber niemals bezweifelt, dass der Übergang von O_2 in Hydroxylionen intermediär unter Bildung von Oberflächenoxyden (durch primäre Valenzen adsorbierter Sauerstoff)³⁾ erfolgt, was ja bekanntlich für Sauerstoffelektroden ganz allgemein angenommen wird. Es schien uns aber unzweckmässig, von einer grösseren oder kleineren Basizität dieser Oberflächenoxyde zu sprechen, da man in diesem Falle, z. B. bei Einführung von Platin, eine Steigerung der Basizität⁴⁾ annehmen müsste, wozu gar keine chemischen Analogien bekannt sind, wogegen die Deutung der beobachteten

¹⁾ FRUMKIN und OBRUTSCHEWA, loc. cit. Für Adsorptionsvorgänge dieser Art haben LANGE und BERGER vor kurzem (Z. Elektrochem. 36, 171. 1930, vgl. auch Z. physikal. Ch. (A) 147, 470. 1930) die Bezeichnung potentialbestimmende Ionenadsorption vorgeschlagen. Uns scheint aber, dass diese Bezeichnung vielleicht nicht ganz glücklich gewählt ist, da z. B. die Adsorption von Teträthylammoniumchlorid an der freien Oberfläche einer wässrigen Lösung auch eine „potentialbestimmende Ionenadsorption“ ist, ihrem Wesen nach aber zu einer ganz anderen Gruppe von Vorgängen gehört. Vielleicht würde der Ausdruck „Verteilungsadsorption“ das Charakteristische an diesen Adsorptionsvorgängen, nämlich ihren Zusammenhang mit dem Übergang eines Bestandteils (in unserem Falle Sauerstoff) in Ionenform aus einer Phase in die andere, besser wiedergeben. ²⁾ Zur Frage der Deutung des Verhaltens von Kohle, welche in Gegenwart von Luft auf einige hundert Grad erhitzt wurde, und die eine andere Struktur der Oberflächenschicht aufweist (H. KRUYT und G. KADT, Koll. Z. 47, 44. 1929), haben wir schon am angeführten Orte Stellung genommen (BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 147, 144. 1930) und möchten auf diesen Gegenstand nicht wieder zurückkommen, solange kein neues Versuchsmaterial vorhanden ist. ³⁾ Vgl. BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 141, 143. 1929. ⁴⁾ Loc. cit., S. 156.

Erscheinungen vom elektrochemischen Standpunkt aus gar keine Schwierigkeiten bereitet. Gehen wir jetzt aber zu Einzelheiten über, so ergeben sich auch reelle Unterschiede zwischen der Auffassung von SCHILOW und TSCHMUTOW und der, die wir für richtig halten. Nach der letzten Formulierung von SCHILOW und TSCHMUTOW bildet nämlich Sauerstoff an der Kohlenoberfläche zwei Arten von Oberflächenoxyden, wobei der Sauerstoff in dem primären Oxyd so fest gebunden ist, dass die Bindung selbst durch eine Erhitzung im Vakuum auf 1000° nicht gelöst wird. Bei einem ziemlich scharf definierten, höheren Sauerstoffdrucke soll dann ein zweites, sauerstoffreicheres Oberflächenoxyd entstehen. Diese Auffassung wird durch eine Kurve begründet, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Säuremenge von dem Sauerstoffdrucke über der Kohlenoberfläche darstellt (ob es sich um einen Gleichgewichtsdruck handelt, ist aus der Beschreibung der Versuche nicht ganz klar). Die Säureadsorption hat auch bei den kleinsten erreichbaren Drucken einen konstanten Wert, welcher bei Vergrößerung des Sauerstoffdruckes beinahe sprunghaft ansteigt, um dann wieder konstant zu bleiben. Auf die Einzelheiten dieser Versuche werden wir noch weiter unten eingehen; wir möchten aber jetzt schon vorwegnehmen, dass die bei den kleinsten Drucken beobachtete Säureadsorption von einer etwaigen Sauerstoffbeladung der Kohlenoberfläche unabhängig ist; sie tritt nur bei höheren Säurekonzentrationen auf (in den Versuchen von SCHILOW und TSCHMUTOW war die Säure 0.2 norm.) und hat durchaus denselben Charakter, wie etwa die Adsorption der Säuren an der freien Oberfläche wässriger Lösungen; bei Verdünnung der Säure geht diese Adsorption rasch auf Null herab, wodurch die negativen Befunde von BURSTEIN und FRUMKIN erklärt (und bestätigt) werden; bei genügend hohen Säurekonzentrationen wird aber diese Adsorption nicht nur an entgaster, sondern sogar an wasserstoffgesättigter Kohle beobachtet. Die ursprüngliche Theorie muss also in dem Sinne erweitert werden, dass neben der sehr festen, durch die Sauerstoffbeladung der Kohle bedingten Bindung der Säure eine viel lockerere, molekulare Säureadsorption zu berücksichtigen ist¹⁾. Für die Annahme zweier basischer Oxydationsprodukte, welche sich bei der Berührung von Sauerstoff mit Kohle bilden sollen, scheinen uns hiermit keine genügenden experimentellen Gründe vorhanden zu sein.

¹⁾ FRUMKIN, Koll. Z. 51, 124. 1930.

Wir möchten jetzt auf die Methodik und die Resultate unserer Versuche über das Verhalten von entgaster und wasserstoffgesättigter Kohle, welche im Laufe des letzten Winters ausgeführt wurden, etwas näher eingehen.

II. Versuchsmethodik.

Die Apparatur, welche bei diesen Versuchen zur Verwendung kam, war von der in der Abhandlung von BURSTEIN und FRUMKIN¹⁾ beschriebenen nur wenig verschieden (Fig. 1, I). Die abgewogene aktivierte Kohle befand sich im Quarzrohr *A*, welches mittels eines Quarz-Duranschliffes mit den übrigen Teilen verbunden war. Vor

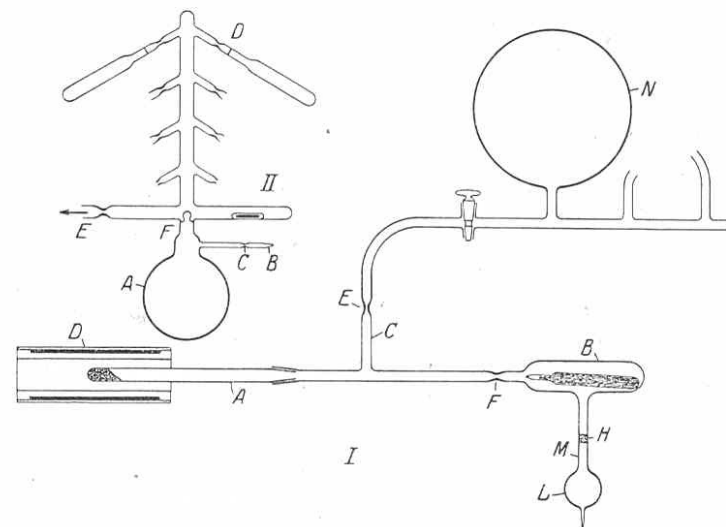


Fig. 1.

Versuchsanfang wurde ein zugeschmolzenes Röhrchen mit der entgasten Flüssigkeit in *B* eingeführt. Die Evakuierung erfolgte durch *C*. Nachdem das ganze System bis zum Hochvakuum evakuiert war, wurde der Ofen *D* eingeschaltet und die Temperatur auf 1000° gebracht. Die Kohle wurde bei dieser Temperatur, falls nichts anderes angegeben, während 36 Stunden erhitzt, wobei die entweichenden Gase fortdauernd mittels eines Aggregates von Quecksilberpumpen abgepumpt wurden. Sodann wurde das Rohr *C* in *E* abgeschmolzen, nach dem Erkalten die Kohle in *B* umgeschüttelt und das Gefäß *B* von *A* in *F* abgeschmolzen. Das Röhrchen mit der Flüssigkeit wurde

¹⁾ BURSTEIN und FRUMKIN, loc. cit., S. 161.

durch Schütteln von *B* zertrümmert, so dass die Flüssigkeit mit der Kohle in Berührung kam, das Schütteln dann bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes fortgesetzt, die Lösung durch das Filter *H* in die Kugel *L* abfiltriert und letztere in *M* von *B* abgetrennt.

In den Sauerstoffversuchen wurde zwischen *C* und dem Pumpenaggregat noch eine Kugel *N* eingeschaltet, welche nach Belieben mit einer Sauerstoffquelle oder mit den Pumpen verbunden werden konnte. Nach vollendeter Evakuierung wurde der Hahn zwischen *N* und *C* geschlossen, Sauerstoff in *N* bis zum erwünschten Druck eingelassen und die Verbindung mit der Kohle wieder hergestellt, so dass letztere mit dem Sauerstoff in Berührung kam. Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht einigermaßen eingestellt hatte, wurde der Sauerstoffdruck gemessen und das Rohr *C* in *E* abgeschmolzen. Das Volumen des abgeschmolzenen Teiles war in einigen Versuchen 65 cm³, in anderen 320 cm³, das des ganzen Systems einschliesslich *N* und des Manometers etwa 1.5 Liter. Es ist klar, dass aus diesen Daten in Verbindung mit den Werten des Anfangs- und des Enddruckes die

adsorbierte Sauerstoffmenge sowie die Gesamtmenge des Sauerstoffs im abgeschmolzenen Teile des Systems berechnet werden konnten.

Die Entgasung der Flüssigkeit erfolgte mit Hilfe der auf Fig. 1, II dargestellten Anordnung. Das obere Rohr *D* war mit einer doppelten Reihe von Ampullen verbunden, welche vor dem Versuch kalibriert und mit Marken versehen wurden. Das Glaskügelchen *F* trennte zunächst *D* vom unteren Gefäss *A*, welches die zu entgasende Flüssigkeit enthielt. Das Gefäss *A* wurde mittels des Rohres *C* und einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle (auf der Figur nicht wiedergegeben) mit einer Ölpumpe verbunden und die Lösung unter mässigem Erwärmen bis zur Hälfte ihres Volumens ein-

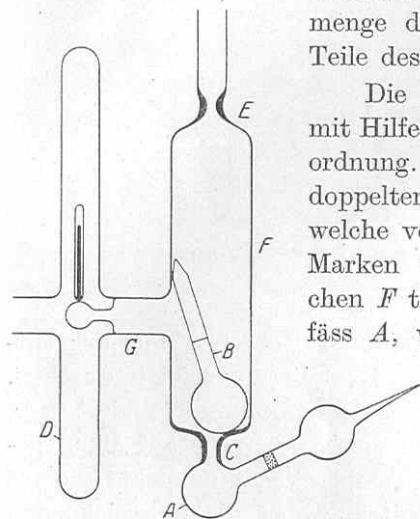


Fig. 2.

gekocht, wonach das Verbindungsrohr in *C* abgeschmolzen wurde. Jetzt wurde das seitliche Rohr *E* an eine Hochvakuumpumpe angeschmolzen, der obere Teil der Anordnung während einiger Stunden evakuiert und dann von der Pumpe abgeschmolzen. Nach Zertrüm-

merung des Kügelchens *F* wurden die Ampullen mit der Lösung bis zur Marke aufgefüllt und von dem Rohr *D* abgeschmolzen. Auf diese Weise war es möglich, eine Reihe von Ampullen mit entgasen Lösungen von identischer Zusammensetzung herzustellen.

Die auf Fig. 2 abgebildete Anordnung diente zur Nachprüfung der Möglichkeit einer H_2 -Entwicklung bei der Einwirkung von Säure auf entgaste Kohle. Die nach der soeben beschriebenen Methode entgaste Kohle wurde in *A* umgeschüttet, das Gefäss *F* bei *E* abgeschmolzen, die Ampulle *B* zertrümmert, die Lösung in *A* umgegossen und einige Zeit mit der Kohle geschüttelt. Danach wurde das Rohr *A* in *C* abgeschmolzen, das Gefäss *F* mittels des Ansatzes *D* mit einer Hochvakuumleitung, die eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle enthielt, verbunden, das Kügelchen *G* zerschlagen und die Gasmenge in *F* bestimmt.

III. Adsorptionserscheinungen an entgaster Kohle.

Die Resultate der Versuche über die Adsorption von Salzsäure an entgaster Kohle sind in Tabelle 1 zusammengestellt (Fig. 3, Kurve I). Die meisten Versuche wurden bei derselben Anfangskonzentration

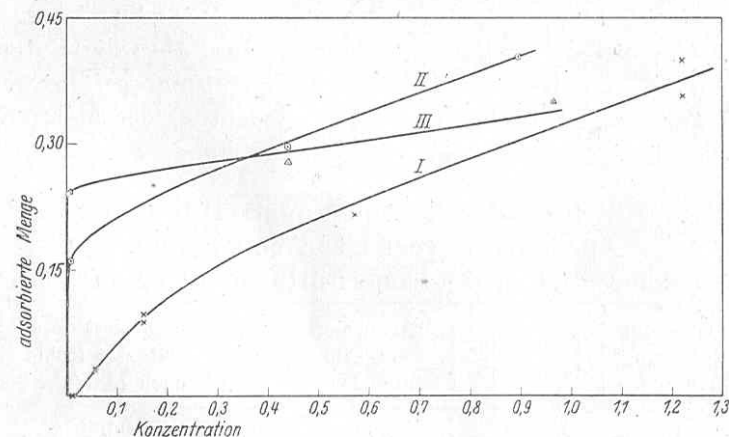


Fig. 3. Adsorptionsisotherme von HCl ; I entgaste Kohle, II dieselbe nach Luftzutritt, III Kohle, welche nicht entgast wurde.

zweimal wiederholt. Der Grad der Übereinstimmung ist aus der Tabelle ersichtlich. Die bei höheren Konzentrationen beobachteten Unterschiede sind dadurch bedingt, dass die Entgasungstemperatur und -dauer bei den verschiedenen Versuchen nicht ganz identisch waren,

was auf die Adsorptionsfähigkeit der Kohle einen gewissen Einfluss ausübt. Die Menge der Kohle betrug in jedem Versuche 1 g.

Tabelle 1. Adsorption von Salzsäure an entgaster Kohle.

Kubik- zentimeter Lösung	Endkonzentration der Lösung	Adsorbierte Menge in Millimolen pro Gramm Kohle
15.0	0.00540	0.001
15.0	0.00985	0.000
15.0	0.0105	0.000
6.0	0.0567	0.030
6.0	0.0575	0.033
4.0	0.1525	0.097
4.0	0.1548	0.087
4.5	0.5695	0.217
4.5	1.222	0.357
5.0	1.222	0.400

Wie ersichtlich, ist die Adsorption bei niedrigen Säurekonzentrationen (< 0.02 norm.) gleich Null, um dann mit der Konzentration schnell anzuwachsen. Die Versuche mit 0.01 norm. und verdünnter Säure wurden mehrmals wiederholt, so dass wir das Ausbleiben der Säureadsorption in diesem Gebiete trotz der gegenteiligen Behauptung von SCHILOW und TSCHMUTOW für vollständig sichergestellt halten. Um dieses Resultat zu erhalten, muss aber die Entgasung genügend lange und bei genügend hoher Temperatur ausgeführt werden, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Auf die Bedeutung der letzten Spalte dieser Tabelle werden wir weiter unten zurückkommen.

Tabelle 2. Einfluss der Entgasungsbedingungen auf das Adsorptionsverhalten von Kohle.

Anfangskonzentration der Säure 0.0113 norm.; 30 cm³ Lösung.

Dauer der Entgasung in Stunden	Temperatur in Graden	Adsorbiert durch entgaste Kohle (Millimole pro Gramm)	Adsorbiert durch entgaste Kohle nach Luftzutritt
12	850	0.009	0.169
12	950	0.005	0.149
24	850	0.005	0.136
24	1000	0.0006	0.107

Der Gang der Kurve, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Säurekonzentration darstellt, ist von der Adsorptionsisotherme, die in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet wird, vollständig verschieden (vgl. z. B. Fig. 3, Kurven II und III). Um ganz

sicher zu sein, dass die beobachtete Säureadsorption nicht von zurückbleibenden Sauerstoffspuren abhängt, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Eine Portion Kohle wurde während 12 Stunden in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoff auf 950° erhitzt und der Wasserstoff dann während 4 Stunden bis zu einem Druck von 10^{-6} mm abgepumpt. Diese Kohle adsorbierte bei einer 0.574 gleichen Endkonzentration 0.198 Millimole HCl , während ein Kontrollversuch, bei dem die Entgasung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde, die Behandlung mit Wasserstoff aber ausblieb, eine 0.225 Millimolen gleiche Adsorption ergab (Endkonzentration 0.567 norm.), also nahezu dieselbe Grösse. Die beobachtete Säureadsorption kann also nicht durch eine zurückbleibende Sauerstoffbeladung der Kohle erklärt werden. Dieser Schluss wird noch durch die weiter unten beschriebenen Versuche mit wasserstoffgesättigter platinierter Kohle bestätigt.

Wir prüften noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, die uns zunächst recht wahrscheinlich erschien. Es folgt aus den Versuchen von BRUNS und FRUMKIN¹⁾, dass bei Zugabe von konzentrierter Säure zu wasserstoffgesättigter platinierter Kohle eine H_2 -Entwicklung eintritt, und zwar ist die entwickelte Menge Wasserstoff bei höheren (10 norm.) Endkonzentrationen der Säure so gross, dass dieser Wasserstoff nicht auf Kosten der in der Doppelschicht vor der Säurezugabe schon vorhandenen H^+ -Ionen entstehen kann; BRUNS und FRUMKIN nahmen deshalb an, dass bei höheren Konzentrationen die Kohle von der Säure umgeladen wird, wobei die H^+ -Ionen der Säure positive Ladungen der Kohlenoberfläche abgeben und in gasförmigen Wasserstoff übergehen. Der Nullpunkt der Ladung würde zwischen 4.0 und 10.0 norm. Säurekonzentration liegen. Bei niedrigeren Wasserstoffdrucken würde diese Konzentration entsprechend niedriger liegen, die Umladung und die damit verbundene Säureadsorption sollten also bei verminderten Drucken noch erleichtert werden. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, wurden Versuche mit der auf Fig. 2 abgebildeten Anordnung ausgeführt. Es ergab sich aber, dass bei Berührung von entgaster Kohle (es kam in diesen Versuchen sowohl platinierter wie nichtplatinierter Kohle zur Verwendung; auf 6 cm³ der Lösung nahmen wir 3 g Kohle) selbst bei einer etwa 7 norm. Säurekonzentration eine H_2 -Entwicklung sich weder spektroskopisch noch manometrisch nachweisen liess. Die bei dieser Konzentration pro Gramm Kohle adsorbierte Säuremenge ist aber mehreren Kubikzentimetern H_2

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 136, 140. 1930.

bei Atmosphärendruck äquivalent, so dass eine Abgabe der positiven Ladungen der H^+ -Ionen an die Kohlenoberfläche bei der Säureadsorption durch entgaste Kohle nur in einem ganz untergeordnetem Masse eintreten kann¹⁾.

Es folgt also aus diesen Versuchen, dass bei der Adsorption von Säuren die H^+ -Ionen ihre Ladungen beibehalten; mit anderen Worten: die Säure wird als solche, etwa wie an der Trennungsfläche Gas/Lösung, adsorbiert. Eine Adsorption dieser Art wird gewöhnlich als molekulare bezeichnet, obgleich wir nicht mit Sicherheit wissen, ob in der Oberflächenschicht undissoziierte Säuremoleküle oder Ionenpaare vorhanden sind. Es ist aber naheliegend anzunehmen, dass die Bindung zwischen dem H^+ - und dem Cl^- -Ion in der Oberflächenschicht fester als in der Lösung ist. Diese Annahme erklärt ohne weiteres den starken Abfall der Adsorption bei Verdünnung der Lösung und steht auch mit der Tatsache in Übereinstimmung, dass kapillar-inaktive Neutralsalze, wie etwa KCl , selbst bei höheren Konzentrationen im Gegensatz zu Salzsäure negativ adsorbiert werden, wie aus nachfolgenden Daten ersichtlich ist.

Tabelle 3. Adsorption von KCl an entgaster Kohle.
6 cm³ der Lösung pro Gramm Kohle.

Anfangskonzentration der Lösung (Mole pro Liter)	Endkonzentration der Lösung	Adsorption von KCl in Millimolen pro Gramm Kohle
1.203	1.243	— 0.24

Die Beziehungen zwischen den Adsorbierbarkeiten von Salzsäure und Kaliumchlorid an der Oberfläche von entgaster Kohle sind dieselben wie im Falle der Trennungsfläche Gas/Lösung. Hier wie dort wird die Säure positiv, das Salz dagegen negativ adsorbiert.

¹⁾ Eine quantitative Abschätzung ist allerdings unmöglich, solange die Adsorbierbarkeit des Wasserstoffs durch Kohle unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht bekannt ist. Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Deutung der bei Zugabe von konzentrierteren Säuren zu wasserstoffgesättigter Kohle beobachteten starken H_2 -Entwicklung, die von BRUNS und FRUMKIN (loc. cit.) gegeben wurde, wahrscheinlich unrichtig ist. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bestünde darin, dass bei diesen Konzentrationen eine sehr beträchtliche molekulare Adsorption der Säure an der Kohlenoberfläche auftritt, welche einen Teil des molekular adsorbierten Wasserstoffs von der Oberfläche verdrängt, wodurch die H_2 -Entwicklung vergrößert wird. Die übrigen Schlüsse der zitierten Abhandlung von BRUNS und FRUMKIN bleiben dadurch unberührt.

IV. Adsorptionsversuche in Gegenwart von Sauerstoff.

Wir untersuchten zuerst den Einfluss einer Zugabe kleiner Sauerstoffmengen auf die nachfolgende Säureadsorption. Die Anfangskonzentration der Säure in diesen Versuchen wurde zunächst so gewählt, dass die Adsorption in Abwesenheit von Sauerstoff unmessbar klein war. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt (die wesentlichsten Daten sind schon früher am angeführten Orte veröffentlicht worden)¹⁾. Die Enddrucke wurden nach 1½ bis 2 Stunden nach Einführung des Sauerstoffs bestimmt, sie dürfen aber kaum als wirkliche Gleichgewichtsdrucke betrachtet werden, da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Kohle und Sauerstoff in unserem System sehr langsam erfolgte; die wirklichen Gleichgewichtsdrucke würden noch etwas niedriger ausfallen. Die Zahlen der zweiten Spalte geben die Gesamtmenge Sauerstoff an, welche der Kohle während des Vorganges der Säureadsorption zur Verfügung stand, d. h. Menge des adsorbierten Sauerstoffs + Menge des Sauerstoffs, welcher sich über der Kohle im abgeschmolzenen Teile des Adsorptionsgefäßes befand; die eingeklammerten Zahlen geben dagegen nur die adsorbierten Sauerstoffmengen an.

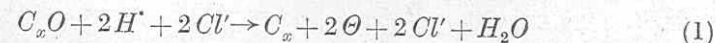
Tabelle 4. Säureadsorption in Gegenwart von Sauerstoff.

Enddruck des Sauerstoffs in Millimeter	Milliäquivalente Sauerstoff pro Gramm Kohle	Millimole HCl adsorbiert pro Gramm Kohle
Anfangskonzentration der Salzsäure 0.0211 norm.; 15 cm ³ Lösung pro Gramm Kohle.		
1 · 10 ⁻⁴	0.0121 (0.0121)	0.012
5 · 10 ⁻⁴	0.0330 (0.0330)	0.035
5.4 · 10 ⁻²	0.0525 (0.049)	0.051
1.7 · 10 ⁻¹	0.044 (0.0425)	0.043
3.06	0.147	0.075

Anfangskonzentration der Säure 0.617 norm.; 4½ cm³ Lösung pro Gramm Kohle.

0	0	0.225
1 · 10 ⁻³	0.038	0.292
1.06	0.133	0.320

Es wird also der Gesamtvorrat an Sauerstoff, solange letzterer klein ist (in diesem Intervall ist er mit der adsorbierten Sauerstoffmenge praktisch identisch), in der sauren Lösung stöchiometrisch nach Gleichung



¹⁾ Koll. Z. 51, 125. 1930.

umgesetzt. Bei höheren Sauerstoffdrucken findet man aber, dass nur ein Teil des eingeführten Sauerstoffs ausgenutzt wird. Diese Ergebnisse widersprechen den Angaben von SCHLOW und TSCHMUTOW, wonach der Sauerstoff auf die Säureadsorption nur dann einen Einfluss ausübt, wenn der Enddruck des Sauerstoffs etwa 1 mm erreicht (siehe Einleitung). Letztere Versuche sind allerdings bei viel höheren Säurekonzentrationen ausgeführt worden, bei denen auch ohne Sauerstoffzugabe eine merkliche Säureadsorption auftritt. Wir haben auch einige Versuche mit etwa 0.5 norm. Säurelösungen angestellt (Tabelle 4, zweite Hälfte), fanden aber auch in diesem Falle eine Vergrößerung der Säureadsorption selbst bei Zugabe der kleinsten O_2 -Mengen. Da aber die Grösse der in Abwesenheit von Sauerstoff beobachteten Säureadsorption in verschiedenen Versuchen nicht ganz identisch ausfällt wegen der Abhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit der Kohle von den Erhitzungsbedingungen, die nicht ganz konstant waren, so schienen uns diese Versuche (1) weniger geeignet, für die Prüfung der Gleichung als die bei kleineren Säurekonzentrationen angestellten. Worin der Grund für die fast sprunghafte Änderung der Säureadsorption bei einem bestimmten Sauerstoffdrucke, welche SCHLOW und TSCHMUTOW beobachtet haben, liegt, können wir auf Grund unserer Beobachtungen also nicht angeben; leider sind in der zitierten Arbeit die Bedingungen, unter denen die Messung des O_2 -Druckes erfolgte, nicht genau angeführt¹⁾.

Wir haben noch nachgeprüft, ob bei der Säureadsorption nach Sauerstoffzugabe neben dem durch Gleichung (1) definierten Vorgange eine etwaige Bildung von Kohlensäure auftritt. Diese Versuche ergaben aber ein durchaus negatives Resultat; Kohlensäure liess sich nach Ausführung des Adsorptionsversuches weder in der Lösung noch im Gasraum nachweisen. Die Bindung von HCl auf Kosten des adsorbierten Sauerstoffs verläuft also in diesem Falle vollständig unabhängig von einer etwaigen Autoxydation der Kohle.

V. Die Änderung der Adsorptionseigenschaften der Kohle während des Erhitzens im Vakuum.

Bringt man Kohle, welche im Vakuum längere Zeit erhitzt wurde, mit atmosphärischer Luft in Berührung, so wird die ursprüngliche

¹⁾ Dagegen scheint uns die von SCHLOW und TSCHMUTOW festgestellte Tatsache, dass die Säureadsorption bei genügend hohen O_2 -Drucken von der Grösse des Druckes unabhängig wird, leicht zu deuten, da bei höheren O_2 -Drucken das Sauerstoffpotential der Kohle einen praktisch konstanten Endwert erreichen muss.

Fähigkeit der Kohle, Säuren aus verdünnten Lösungen zu adsorbieren, wieder hergestellt, aber nicht quantitativ. Dieses ist aus der letzten Spalte der Tabelle 2 ersichtlich; je länger und je stärker die Kohle entgast wurde, desto kleiner ist die nach Luftzutritt adsorbierte Säuremenge (vor der Entgasung nahm diese Kohle bei derselben Anfangskonzentration 0.244 Millimole HCl auf). Dabei handelt es sich nicht etwa einfach um eine Verminderung der Grösse der Kohlenoberfläche, wie es aus einem Kontrollversuche, welcher mit Valeriansäure aufgestellt wurde, folgt: $\frac{1}{4}$ g Kohle adsorbierte aus 25 cm³ einer 0.0554 norm. $C_5H_{10}O_2$ -Lösung 0.427 Millimole, nach der Entgasung dagegen 0.0505 Millimole. Die Adsorptionsfähigkeit Valeriansäure gegenüber ist also eher etwas grösser geworden. Wir müssen also annehmen, dass während der Entgasung eine qualitative Änderung der Eigenschaften der Kohlenoberfläche, wahrscheinlich wegen Zerstörung von aktiven Zentren, eintritt, wobei ihre Fähigkeit, ein Sauerstoffpotential anzunehmen, stark zurückgeht. Diese Schlüsse werden noch mehr durch einen Vergleich der Adsorptionsisothermen von Salzsäure, welche in einer O_2 -Atmosphäre vor und nach dem Erhitzen im Vakuum beobachtet wurden, bestätigt.

Tabelle 5. Änderung der Adsorptionseigenschaften von Kohle beim Erhitzen im Vakuum.

Adsorbiert bei Luftzutritt nach 48-stündigem Erhitzen auf 950° im Vakuum		Adsorbiert bei Luftzutritt vor der Entgasung	
Endkonzentration der Lösung	Millimole HCl pro Gramm Kohle	Endkonzentration der Lösung	Millimole HCl pro Gramm Kohle
0.0085	0.161	0.006	0.244
0.439	0.297	0.442	0.278
0.895	0.404	0.964	0.352

Diese Resultate sind noch auf Fig. 3 (Kurven II und III) wiedergegeben. Wie aus Tabelle 5 und Fig. 3 ersichtlich ist, beeinträchtigt in der Tat die Entgasung die Fähigkeit der Kohle, Salzsäure bei geringen Konzentrationen zu adsorbieren; bei höheren Konzentrationen beobachtet man dagegen nach der Entgasung sogar ein Anwachsen der adsorbierten Säuremenge. Die in Gegenwart von O_2 beobachtete Adsorptionsisotherme nähert sich also nach der Entgasung einigermaßen der an entgaster Kohle bei Ausschluss von O_2 beobachteten; mit anderen Worten, in dem Masse, wie die Fähigkeit der Kohle, das O_2 -Potential anzunehmen, zurücktritt, tritt die molekulare Adsorption

der Säure mehr hervor. Ob dieses dadurch zustande kommt, dass die Anwesenheit eines starken elektrischen Feldes an der Kohlenoberfläche die Adsorption von Neutralkmolekülen behindert¹⁾, oder dass die Zerstörung der aktiven Zentren der Kohlenoberfläche einen mehr hydrophoben Charakter erteilt, wodurch die Adsorption von HCl -Molekülen begünstigt wird, lässt sich mit Hilfe des vorhandenen Versuchsmaterials nicht entscheiden, soll aber noch weiter untersucht werden. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass bei höheren Säurekonzentrationen die Kurven I und III sich schneiden: Trotzdem also die molekulare Adsorption der Salzsäure sehr viel lockerer ist als die in Gegenwart von Sauerstoff beobachtete, ist die dem ersten Vorgang entsprechende Kapazität bei höheren Konzentrationen die grössere. Dieses lässt sich wohl am einfachsten dadurch erklären, dass die abstossenden Kräfte in der Doppelschicht, welche die Adsorption grösserer Mengen von HCl in Form von Cl^- -Ionen unmöglich machen, durch die Molekülbildung stark abgeschwächt werden²⁾.

Es wäre wohl möglich, dass bei noch höheren Konzentrationen sich auch die Kurven I und II kreuzen; die Säureadsorption würde also in den konzentriertesten Lösungen nach Zutritt von O_2 zur entgasten Kohle verkleinert werden.

VI. Die Säureadsorption durch platinierter wasserstoffgesättigter Kohle.

Aus den Versuchen von BRUNS und FRUMKIN³⁾ folgt, dass wasserstoffgesättigte platinierter Kohle keine Säure adsorbiert, wenn der Pt -Gehalt 0.04 % übersteigt. Diese Versuche wurden aber nur mit niedrigen Säurekonzentrationen ausgeführt. Wir haben jetzt auch Messungen bei höheren Säurekonzentrationen angestellt⁴⁾ und die Versuche bei niedrigen Konzentrationen mit grösseren Mengen Kohle wiederholt, wodurch ihre Genauigkeit vergrössert wurde. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die adsorbierten Mengen wurden nach der Formel $a = m(c_1 - c_2)$ berechnet, wo m die ursprüngliche Menge der Flüssigkeit in Gramm pro Gramm Kohle, c_1 und c_2 die Anfangs- bzw. Endkonzentrationen in Grammäquivalenten pro Kilogramm Lösung bedeuten.

¹⁾ Vgl. FRUMKIN, Z. Physik 35, 792. 1926. ²⁾ Nach den Daten von KÄLBERER, MARK und SCHUSTER (Z. Elektrochem. 35, 600. 1929) scheint übrigens der Satz, wonach einer grösseren Adsorptionsarbeit eine kleinere Adsorptionskapazität zukommt, eine viel allgemeinere Bedeutung zu haben. ³⁾ BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 151. 1929. ⁴⁾ Die Methodik war mit der in der Z. physikal. Ch. (A) 147, 132. 1930 beschriebenen identisch.

Tabelle 6. Säureadsorption an wasserstoffgesättigter Kohle. Platingehalt 0.2%. 1 g Kohle auf etwa 4 g Lösung.

Endkonzentration der Lösung (Grammäquivalente pro Kilogramm Lösung)	Milliäquivalente Säure adsorbiert pro Gramm Kohle
<i>H₂SO₄</i>	
0.0099	— 0.0025
0.0188	— 0.0056
0.1219	— 0.020
0.2425	— 0.030
0.3043	— 0.035
0.5961	— 0.014
0.8702	+ 0.049
1.223	0.095
<i>HCl</i>	
0.0093	— 0.0013
0.0189	— 0.0052
0.0912	— 0.0132
0.1851	— 0.0035
0.6285	+ 0.0460
1.123	0.1022
<i>HBr</i>	
0.0137	— 0.0008
0.1152	+ 0.023
0.2590	0.059
0.5980	0.155
1.004	0.332

Tabelle 7. Säureadsorption an platinierter Kohle in Gegenwart von Luft.

Endkonzentration der Lösung (Grammäquivalente pro Kilogramm Lösung)	Milliäquivalente Säure adsorbiert pro Gramm Kohle
<i>H₂SO₄</i>	
0.0019	0.455
0.1723	0.339
1.026	1.097
<i>HCl</i>	
0.0027	0.372
0.1648	0.507
0.7278	0.714
<i>HBr</i>	
0.0022	0.492
0.1476	0.640
0.8826	0.855

Zum Vergleich wurden noch einige Messungen mit derselben Kohle bei Luftzutritt ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 7 (S. 435) zusammengestellt sind.

Die Kurven der Fig. 4 geben die Resultate dieser Versuche graphisch wieder. Die Kurve für H_2SO_4 in H_2 ist auf Fig. 5 noch in einem grösseren Massstabe wiedergegeben. Wie ersichtlich, haben die Adsorptionsisothermen für H_2 -gesättigte Kohle eine eigentümliche Form:

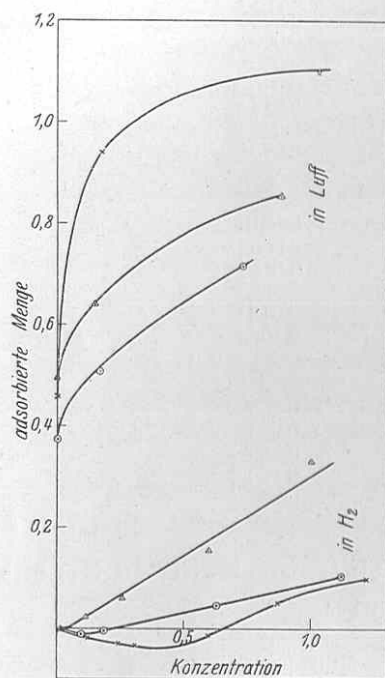


Fig. 4. Adsorption von Säuren an H_2 - bzw. O_2 -beladener Kohle.

In verdünnten Lösungen beobachtet man eine recht beträchtliche, negative Adsorption, bei höheren Konzentrationen aber wird die Adsorption positiv. Der Gang der Adsorptionsisotherme ist dem mit entgaster Kohle beobachteten einigermassen ähnlich, aber die Grösse der positiven Adsorption ist viel kleiner. Letzterer Umstand ist durch die mit der H_2 -Beladung im Zusammenhange stehenden negativen Ladung der Kohlenoberfläche ohne weiteres zu erklären, da die Säuremoleküle sich bei der Adsorption mit ihren negativen Enden gegen die Kohlenoberfläche richten müssen, die Adsorptionsarbeit also durch eine negative Ladung der Oberfläche verkleinert wird. Über den Sinn der Orientierung der Säuremoleküle sind wir durch die Beobachtungen über das Verhalten der Säuren an der freien Oberfläche ihrer wässrigen Lösungen unterrichtet¹⁾.

Es ist zu beachten, dass bei steigender Säurekonzentration das negative Potential der H_2 -gesättigten Kohle abnimmt, wodurch die Adsorption der Säuremoleküle begünstigt wird. Dieser Umstand bedingt wenigstens zum Teil das rasche Anwachsen der Säureadsorption mit der Konzentration. In verdünnten Lösungen ist von einer Molekularadsorption der Säure nichts zu bemerken; die Anionen werden

¹⁾ FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 111, 190. 1924.

von der negativ geladenen Oberfläche abgestossen, was eine negative Adsorption der Säure zur Folge hat, genau wie im Falle einer sauerstoffbeladenen Kohle in einer alkalischen Lösung.

Wir haben noch einige Kontrollversuche mit stärker platinierter Kohle (2 %) angestellt, um zu prüfen, ob die Kohle bei der schwächeren Platinierung das H_2 -Potential schon vollständig annahm. Es zeigte sich dabei, dass die aus einer norm. HCl -Lösung adsorbierte Säuremenge von dem Pt -Gehalte unabhängig war; der Pt -Gehalt war also in unseren Versuchen hoch genug, um eine vollständige Reduktion der ursprünglichen O_2 -Beladung zu sichern.

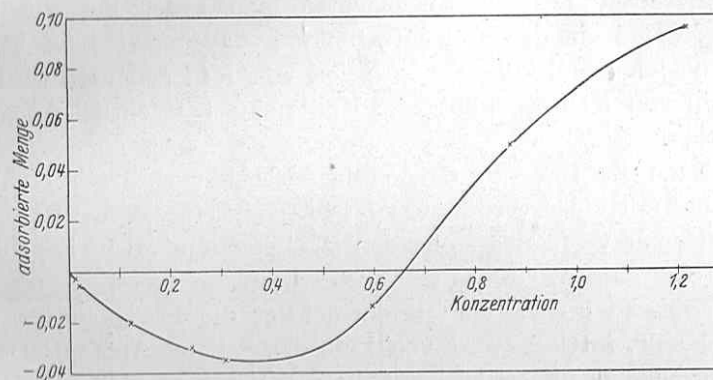


Fig. 5. Adsorption von H_2SO_4 an H_2 -gesättigter platinierter Kohle.

Wie ersichtlich, steigt die Adsorbierbarkeit an H_2 -gesättigter Kohle in der Reihenfolge $H_2SO_4 < HCl < HBr$; die individuellen Unterschiede sind in diesem Falle stärker ausgesprochen als bei der Adsorption an O_2 -beladener Kohle (vgl. Fig. 4). Die bedeutend höhere (im Vergleich mit HCl und HBr) H_2SO_4 -Adsorption, welche im letzten Falle in konzentrierteren Lösungen beobachtet wird, ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die adsorbierten Mengen in Äquivalenten berechnet wurden, wobei Schwefelsäure als zweibasisch galt, während in Wirklichkeit letztere bei höheren Konzentrationen sich wie eine einbasische Säure verhält. Die wirkliche Reihenfolge der Adsorbierbarkeit dürfte also in Gegenwart von Sauerstoff mit der an H_2 -gesättigter Kohle beobachteten identisch sein. Es ist dieses dieselbe Reihenfolge, die von KOLTHOFF¹⁾ festgestellt wurde, welcher sehr ausgesprochene Unterschiede der Adsorbierbarkeit verschiedener Säuren

¹⁾ KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. 46, 549. 1927.

bei Luftzutritt fand. Die Kohle von KOLTHOFF musste nach ihrer Herstellungsmethode wahrscheinlich eine gewisse Menge von sauren Produkten enthalten; Kohlen dieser Art, wie es in einer späteren Arbeit gezeigt wird, nähern sich in ihrem Adsorptionsverhalten Säuren gegenüber tatsächlich der H_2 -gesättigten Kohle.

Zusammenfassung.

1. Nach genügend langem Erhitzen im Hochvakuum auf 1000° erhält man eine Kohle, welche bei kleinen Konzentrationen (< 0.02 norm.) Salzsäure in Abwesenheit von Sauerstoff nicht adsorbiert. In konzentrierteren Lösungen beobachtet man unter denselben Bedingungen eine mit der Konzentration stark ansteigende Adsorption, welche als eine molekulare Adsorption von HCl gedeutet wird. In Lösungen von KCl zeigt entgaste Kohle eine beträchtliche negative Adsorption.

2. Nach Zugabe von Sauerstoff adsorbiert entgaste Kohle in Berührung mit einer verdünnten HCl -Lösung eine Menge Salzsäure, welche der zur Verfügung stehenden O_2 -Menge äquivalent ist, solange letztere eine gewisse Grenze nicht übersteigt.

3. Erhitzen im Vakuum beeinträchtigt die Fähigkeit der aktivierten Kohle, in Gegenwart von Luft das Sauerstoffpotential anzunehmen. Eine Kohle, welche auf diese Weise behandelt wurde, adsorbiert nach Luftzutritt weniger Säure aus verdünnten Lösungen als vor der Entgasung; dagegen tritt die in konzentrierteren Lösungen beobachtete molekulare Adsorption jetzt stärker hervor, so dass die in Gegenwart von Luft aufgenommenen Adsorptionsisothermen der entgasten und der nichtentgasten Kohle sich schneiden.

4. Wasserstoffgesättigte platiniierte Kohle zeigt in verdünnten Lösungen von H_2SO_4 , HCl und HBr eine negative Adsorption, deren absolute Grösse in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Bei höheren Konzentrationen geht diese in eine positive Adsorption über, welche, ähnlich wie die an entgaster Kohle beobachtete, als eine molekulare Adsorption gedeutet wird.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie, Laboratorium f. physikal. Chemie.

Juli 1930.