

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

Über die Vergiftung von Platin in platinierter Kohle.

Von

S. Wassiljew und A. Frumkin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 30.)

Versuche über den Einfluss der Vergiftung mit $HgCl_2$ auf das Verhalten von platinierter Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre, auf die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs mit Wasserstoff und auf den Übergang von gasförmigem Wasserstoff in den Ionenzustand, die einen Beitrag zur Theorie aktiver Zentren liefern.

Wie in früheren Arbeiten dieser Serie¹⁾ gezeigt wurde, wird die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle stark beeinflusst, wenn man bei der Herstellung der Kohle eine geringe Quantität Platin (von 0.02 bis 1 %) in die Kohle einführt. Die Anwesenheit des Platins äussert sich wie folgt:

1. Unplatinierter Kohle verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode, wobei das Potential des Sauerstoffs auf derselben bedeutend niedriger ist als das reversible Sauerstoffpotential. Platin begünstigt die Ausbildung eines höheren Sauerstoffpotentials auf der Kohle, weshalb die Säureadsorption durch platinierter Kohle die Adsorption durch nicht-platinierter Kohle merklich übertrifft.

2. Platin katalysiert die Reaktion der Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff von der Oberfläche der Kohle, so dass die Kohle bei gewöhnlicher Temperatur das Wasserstoffpotential annehmen kann. Um denselben Effekt in Abwesenheit von Platin zu erreichen, muss man die Kohle bei hoher Temperatur in Wasserstoff ausglühen.

3. Wahrscheinlich begünstigt die Anwesenheit von Platin auch die Ausbildung des Wasserstoffpotentials auf sauerstofffreier Kohle (Katalyse der Bildung von H -Ionen), denn die Adsorption von Alkali in einer H_2 -Atmosphäre ist, soweit man es nach den Resultaten einiger Vorversuche beurteilen kann, grösser im Falle von platinierter Kohle

¹⁾ Z. physikal. Ch. (A) 141, 141, 158. 1929.

als im Falle einer nicht platinieren Kohle, von deren Oberfläche der adsorbierte Sauerstoff durch Ausglühen in Wasserstoff entfernt worden ist. Das Vorhandensein dieses letzten Effekts darf aber noch nicht als völlig sichergestellt betrachtet werden.

Es schien uns von Interesse, nachdem wir in $HgCl_2$ ein selektives Gift für die Platinzentren der Kohle gefunden haben, die Empfindlichkeit aller drei Reaktionen gegen Vergiftung zu untersuchen.

Methodik.

Die Kohle wurde von uns nach dem in der Arbeit von B. BRUNS und A. FRUMKIN¹⁾ beschriebenen Verfahren hergestellt und aufbewahrt. Auch bei den Adsorptionsversuchen in Gegenwart von Wasserstoff kam die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur zur Verwendung.

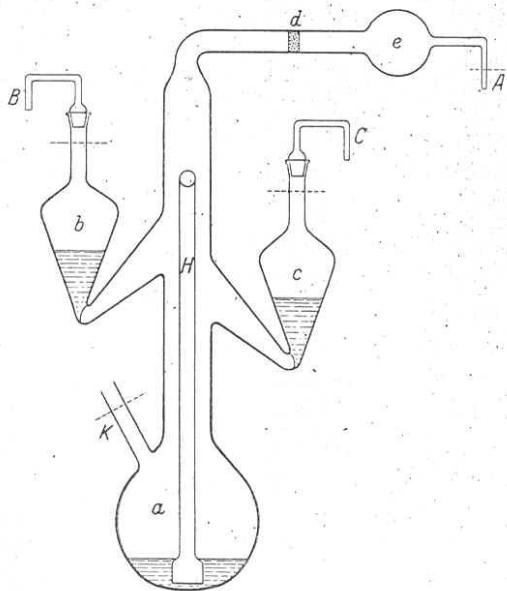


Fig. 1.

In einigen Versuchen war es notwendig, die in Wasser suspendierte Kohle mit Wasserstoff zu sättigen und dann, ohne Luft in das Gefäß einzulassen, die Sublimatlösung und die Lösung des Adsorptivs nacheinander hinzuzufügen. In diesen Fällen benutzten wir das auf Fig. 1

¹⁾ A. FRUMKIN, loc. cit.

abgebildete Gefäß. Die Kohle und das Wasser wurden in den unteren Teil des Gefäßes *a* durch das Röhrchen *k* eingeführt, die Sublimatlösung und die Lösung des Adsorptivs wurden in die seitlichen Ansätze *b* und *c* eingegossen. Wasserstoff wurde durch das Rohr *H* eingeleitet und verließ das System durch die Röhrchen *A*, *B* und *C*. Nachdem das ganze System während 3 bis 4 Stunden unter ständigem Schütteln mit Wasserstoff gesättigt wurde, wurden die Eintritts- und Austrittsröhren, wie auf Fig. 1 angedeutet, abgeschmolzen. Durch Neigen des Gefäßes und durch leichtes Erwärmen der seitlichen Ansätze konnte man dann die verschiedenen Lösungen nacheinander mit der Flüssigkeit in *a* mischen. Die Abtrennung der Flüssigkeit von der Kohle erfolgte nach Versuchsende mittels Filtrieren durch das eingeschmolzene Glasfilter *d* in die Kugel *e*.

Es muss hinzugefügt werden, dass die weiter unten beschriebenen Versuche mehrmals wiederholt wurden, und zwar mit verschiedenen Proben der Kohle. Im Text ist aber nur eine geringe Zahl typischer Resultate angeführt.

Resultate.

1. Die Adsorption des Sublimats.

Die besten Resultate erhielten wir mit Sublimat, welches schon in geringen Konzentrationen die Adsorption an platinierter Kohle stark beeinflusst, während die Adsorption an nichtplatinierter Kohle unverändert bleibt. Ausser Sublimat haben wir noch Thioharnstoff, Cyankalium, Arsentrifoxyd und Schwefelwasserstoff ausprobiert; diese Substanzen gaben aber eine weniger vollständige Vergiftung.

Die Menge des zugegebenen Sublimats bezeichneten wir in allen Versuchen konventionell durch Eins, wenn die Lösung 1 Atom Quecksilber pro Atom Platin in der Kohle enthielt. Geringere Mengen von Sublimat wurden in Bruchteilen dieser Einheitsmenge ausgedrückt. Meistens kamen bei unseren Versuchen 0.20 bis 0.25 g platinierter Kohle und 10 cm³ Lösung zur Verwendung.

In Berührung mit Luft wird Sublimat bei den von uns angewandten Konzentrationen von der Kohle molekular adsorbiert, und zwar praktisch vollständig: schon nach einem kurzdauernden Schütteln kann man in der Lösung weder Quecksilber noch Säure nachweisen. Bei nachfolgender Sättigung von platinierter Kohle, welche Sublimat adsorbiert hat, mit Wasserstoff, werden weder Quecksilber noch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Es wurde deshalb bei der Bestimmung der

Adsorption von Säuren durch die mit Sublimat vergiftete Kohle keine Korrektur für die Salzsäure des Sublimats angebracht. Mit alkalischen Lösungen liegen die Verhältnisse anders: in diesem Falle neutralisiert die mit Sublimat vergiftete Kohle in Berührung mit Luft eine Alkalimenge, welche der aus dem Sublimat adsorbierten Säure äquivalent ist. Bei der Bestimmung der Alkaliadsorption durch die mit Sublimat vergiftete Kohle wurde deshalb eine entsprechende Korrektur eingeführt. Sättigt man platinisierte Kohle zuerst mit Wasserstoff und fügt erst dann Sublimat hinzu, so erfolgt eine hydrolytische Spaltung von Sublimat auch in Abwesenheit von Alkali. Obgleich das Quecksilber rasch aus der Lösung verschwindet, bewahrt diese eine saure Reaktion.

2. Die Vergiftung der Einstellung eines höheren Sauerstoffpotentials.

Ein Zusatz von einer Menge Sublimat, die wir als Einheitsmenge bezeichnet haben, genügt, um die katalytische Wirkung des Platins in bezug auf diese Reaktion vollständig aufzuheben: vergiftete platinisierte Kohle adsorbiert in Berührung mit Luft dieselbe Menge Säure wie nichtplatinisierte Kohle, während unvergiftete platinisierte Kohle, wie es früher gezeigt wurde, ein bedeutend höheres Adsorptionsvermögen gegen Säuren hat¹⁾.

Tabelle 1²⁾.

Adsorption aus 0.02 norm. HCl in Berührung mit Luft.
(a = adsorbierte HCl -Menge in Millimolen pro Gramm Kohle, c = Endkonzentration der Lösung in Molen pro Liter.)

Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	c	a
0	0	0.0117	0.332
0.2	0	0.0092	0.432
0.2	1	0.0117	0.332

Diese Reaktion ist äusserst empfindlich gegen Vergiftung mit $HgCl_2$; die Vergiftung ist schon sehr deutlich, wenn die zugefügte Menge $HgCl_2$ gleich 0.025 ist.

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, loc. cit., S. 148. ²⁾ Wie wir schon erwähnt haben, wird die Adsorption durch nichtplatinisierte Kohle in keiner Weise vom Sublimat beeinflusst, bei der Zugabe von Sublimat zu einer Kohle dieser Art bleibt die Grösse a unverändert.

Tabelle 2.

Adsorption aus 0.02 norm. HCl in Berührung mit Luft.
Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	c	a
0.2	0	0.0092	0.432
0.2	0.01	0.0092	0.432
0.2	0.025	0.0103	0.388
0.2	0.1	0.0113	0.348
0.2	1.0	0.0117	0.332

3. Vergiftung der Entfernung des Sauerstoffs von der Kohlenoberfläche durch Wasserstoff.

In diesem Falle ist die Wirkung des Sublimats je nach der Zusammensetzung der Lösung und nach dem, wie das Gift eingeführt wird, sehr verschieden.

A. Saure Reaktion des Mediums; gleichzeitiger Zusatz der zu untersuchenden Lösung und des Sublimats zur Kohle.

Die an platinierter Kohle in Anwesenheit von Sublimat adsorbierte Säure wird bei nachfolgender Sättigung mit Wasserstoff in Freiheit gesetzt, mit anderen Worten — unter diesen Bedingungen vergiftet $HgCl_2$ die Desorption der Säure unter der Einwirkung der Wasserstoff nicht.

Tabelle 3.

Einwirkung von Wasserstoff auf die in Gegenwart von Luft aus einer 0.02 norm. HCl -Lösung adsorbierte Säure.
Kohle Nr. 4.

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	c	a
0	0	0.0112	0.352
0.2	1	0.02	0.000

Aus einer neutralen Salzlösung ($NaCl$) wird in einer H_2 -Atmosphäre auch bei Anwesenheit von Sublimat Alkali adsorbiert; die Lösung wird dabei sauer.

Tabelle 4.

Adsorption aus einer 0.1 norm. $NaCl$ -Lösung in Wasserstoff.
Kohle Nr. 3 (0.75 g).

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	Endkonzentration der Säure in der Lösung	Adsorbierte Alkalimenge
0.2	0	0.0037	0.049
0.2	0.6	0.030	0.040
0.2	1	0.025	0.033

Die Desorption der in Gegenwart von Luft adsorbierten Säure und die Adsorption von Alkali aus einer neutralen Salzlösung sind nur in dem Falle möglich, wenn die Kohle das Wasserstoffpotential annimmt und folglich der Sauerstoff von ihr entfernt ist. Die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs durch Wasserstoff wird also in einer sauren Lösung von Sublimat nicht vergiftet.

Höchst wahrscheinlich ist eine Reduktion des Sublimats notwendig, damit das Sublimat auf diese Reaktion einwirken kann. Bei saurer Reaktion des Mediums vollzieht sich die Reduktion des Sublimats nicht genügend rasch und der Sauerstoff wird entfernt, bevor die Platinzentren vergiftet werden.

B. Um die Reaktion zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff zu beeinflussen, muss man günstigere Bedingungen für die Einwirkung des Sublimats schaffen, z. B. indem man das Sublimat auf der Kohle mittels eines Wasserstoffstromes zuerst fixiert oder die Vergiftung in einer alkalischen Lösung ausführt. Dieses kann unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt werden:

Platinierte Kohle wird mit einer Sublimatlösung in Berührung gebracht und mit Wasserstoff 3 Stunden gesättigt; dann wird in das Gefäß Luft hineingelassen, Säure hinzugefügt und das Ganze 12 Stunden lang geschüttelt. Unter diesen Bedingungen wird die Säure von der Kohle in demselben Masse wie von nichtplatinierter Kohle adsorbiert (siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 5. Adsorption aus 0.02 norm. HCl -Lösung in Gegenwart von Luft (Sublimat durch Wasserstoff fixiert).

Kohle Nr. 4.			
Prozent Pt	$HgCl_2$ -Menge	c	a
0	0	0.01	0.400
0.2	1	0.01	0.400

Wenn man aber jetzt Wasserstoff durch das Adsorptionsgefäß strömen lässt, so erfolgt keine vollständige Desorption der Säure, mit anderen Worten, die Platinzentren sind jetzt vergiftet.

Tabelle 6. Dieselbe Kohle nach Einwirkung von Wasserstoff.

Prozent Pt	$HgCl_2$ -Menge	c	a
0	0	0.0112	0.352
0.2	1	0.0132	0.272

Folgender Versuch kann als Beweis dafür, dass unter diesen Bedingungen der Sauerstoff von der Kohle nicht vollständig entfernt wird, angeführt werden.

Die Kohle wird nach Zusatz einer Sublimatlösung während 3 Stunden mit Wasserstoff unter Schütteln gesättigt. Nachdem das Sublimat auf diese Weise auf der Kohle fixiert worden ist, wird der Wasserstoff durch längeres Schütteln in Gegenwart von Luft entfernt. Setzt man jetzt zur Kohle eine Lösung von $NaCl$ hinzu und sättigt das System wieder mit Wasserstoff, so erfolgt eine hydrolytische Adsorption der Säure (die Lösung wird alkalisch). Die Kohle behält also jetzt ihr Sauerstoffpotential auch in einer H_2 -Atmosphäre.

Tabelle 7. Adsorption aus 0.1 norm. $NaCl$ -Lösung in einer H_2 -Atmosphäre durch platinierte Kohle, auf deren Oberfläche $HgCl_2$ mit Wasserstoff fixiert worden ist.

Kohle Nr. 3 (0.75 g).			
Prozent Pt	$HgCl_2$ -Menge	Konzentration von Alkali	Adsorbierte Säuremenge
0.2	1	0.00115	0.018

Lässt man platinierte Kohle Säure aus einer neutralen Salzlösung adsorbieren, so dass die Reaktion der Lösung alkalisch wird, fügt hierauf Sublimat hinzu und leitet Wasserstoff durch, so wird die adsorbierte Säure nicht wieder in Freiheit gesetzt. Die platinierte Kohle verhält sich also jetzt qualitativ wie nichtplatinierter.

Tabelle 8.

Adsorption aus 0.1 norm. $NaCl$ -Lösung durch platinierte Kohle nach Vergiftung mit $HgCl_2$ in einer alkalischen Lösung.

Kohle Nr. 3.			
Prozent Pt	$HgCl_2$ -Menge	Konzentration von Alkali	Adsorbierte Säuremenge
0	0	0.0025	0.033
0.2	0.6	0.0015	0.020

Setzt man nacheinander Sublimat und Lauge zu platinierter Kohle, welche mit Sauerstoff in reinem Wasser gesättigt war, und sättigt sie dann mit Wasserstoff, so wird die Alkaliadsorption schon bei geringen Sublimatmengen gehemmt.

Tabelle 9.

Adsorption von Alkali aus einer 0.01 norm. Lösung in Wasserstoff.

Kohle Nr. 1.

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	c	a
0.2	0	0.0032	0.272
0.2	0.01	0.0033	0.276
0.2	0.025	0.0042	0.208
0.2	0.05	0.0062	0.152
0.2	0.1	0.0076	0.098
0.2	0.25	0.0096	0.019
0.2	0.5	0.01	0.000
0.2	1	0.01	0.000

Die Wirkung des Sublimats äussert sich jetzt also darin, dass das Sublimat in alkalischer Lösung eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs von der platinieren Kohle verhindert. Wie ersichtlich, verhält sich vergiftete sauerstoffbeladene Kohle in einer H₂-Atmosphäre ähnlich wie Kohle mit einem sehr kleinen Pt-Gehalt. Bei einem bestimmten Grade der Vergiftung geht die Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs so weit, dass die Adsorption von Säure aus einer sauren Lösung nahezu verschwindet; die zurückbleibende Sauerstoffmenge genügt aber noch, um die Adsorption von Alkali aus einer alkalischen Lösung zu verhindern.

4. Vergiftung der Wasserstoffionenbildung auf platinierter Kohle.

Die Einstellung eines Wasserstoffpotentials ist nur nach Entfernung des Sauerstoffs von der Kohlenoberfläche möglich. Aber während es verhältnismässig leicht ist, diese Reaktion zu vergiften (Tabelle 9), wird die Bildung von Wasserstoffionen auf einer von Sauerstoff schon befreiten Kohle bedeutend schwächer vergiftet. Entfernt man den Sauerstoff durch Sättigung der platinieren Kohle mit Wasserstoff, fügt dann die HgCl₂-Lösung und endlich Lauge hinzu, so wird letztere merklich adsorbiert, sogar wenn die Menge von Sublimat 10 Einheitsmengen gleich ist.

Es folgt aus den Daten von BRUNS und FRUMKIN¹⁾, dass etwa 0.1 Millimole Alkali auf Kosten der auf der Kohlenoberfläche schon vor Alkalizugabe vorhandenen H-Ionen adsorbiert werden können. Die tatsächlich adsorbierte Alkalimenge war aber stets bedeutend

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 147, 135. 1930.

Tabelle 10. Konzentration der Alkalilösung 0.01 norm.

Der Wasserstoff wurde 3 Stunden lang durchgeleitet, hierauf wurde die HgCl₂-Lösung hinzugefügt, 6 Stunden lang mit der Kohle geschüttelt; endlich wurde die Lauge zugesetzt und die Lösung mit der Kohle noch 12 Stunden lang geschüttelt. Diese Versuche wurden in dem auf Fig. 1 abgebildeten Gefäss ausgeführt.

Kohle Nr. 3.

Prozent Pt	HgCl ₂ -Menge	c	a
0.2	0	0.0017	0.332
0.2	1	0.0046	0.216
0.2	2	0.00455	0.214
0.2	4	0.00565	0.174
0.02	0	0.00367	0.253
0.02	10	0.00540	0.184

grösser; folglich kann die Hinzufügung von Sublimat die Ionisation von Wasserstoff an den Platinzentren der Kohle nicht vollständig verhindern; falls letztere vorher von Sauerstoff befreit worden ist.

5. Kohlen mit verschiedenen Platingehalten.

Beim Vergleich der Vergiftbarkeit von verschieden stark platinieren Kohlen beobachtet man eine gewisse Verschiebung der Grenze, bei welcher die vergiftende Wirkung des Sublimats noch hervortritt. Man muss wohl hier mit zwei Umständen rechnen: einerseits, je weniger Platin sich in der Kohle befindet, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Gift gerade an den Platinzentren der Kohlenoberfläche adsorbiert wird, und folglich desto schwerer ist es, eine solche Kohle zu vergiften. Mit anderen Worten, es übt die Kohlenoberfläche auf die Platinzentren eine gewisse Schutzwirkung aus, die desto mehr hervortritt, je geringer der Gehalt an Platin ist. Andererseits kann im Falle einer stark platinieren Kohle ein im Verhältnis zur Gesamtmenge geringer unvergiftet gebliebener Teil des Platins der Kohle schon alle Eigenschaften einer unvergifteten platinieren Kohle verleihen, da bekanntlich die Adsorption der Elektrolyten durch Kohle in einem ziemlich grossen Intervall der Konzentrationen von Platin (> 0.2 %) sich nur wenig verändert, während bei einem geringeren Gehalte an Platin eine weitere Verminderung der Pt-Konzentration eine starke Abnahme des Einflusses der Platinierung hervorruft. Es muss deshalb die Kohle bei einem bestimmten Gehalt an Platin eine maximale Vergiftbarkeit zeigen, während stärker und

schwächer platinierter Kohlen sich schwerer vergiften lassen müssen. (Es werden dabei stets nicht etwa die vergiftenden Wirkungen von gleichen Mengen $HgCl_2$ pro Gramm Kohle verglichen, sondern die Wirkungen von $HgCl_2$ -Mengen, die dem Pt -Gehalt der Kohle proportional sind.) Diese Schlüsse werden durch die Zahlen der Tabelle 11 bestätigt.

Tabelle 11. Adsorption aus einer 0.02 norm. Alkalilösung.
Kohle Nr. 2.

Prozent Pt	$HgCl_2$ -Menge	c	a
2	0	0.0077	0.492
2	0.1	0.0077	0.492
0.2	0	0.0093	0.428
0.2	0.01	0.0093	0.428
0.2	0.05	0.0116	0.336
0.2	0.075	0.0180	0.076
0.2	0.1	0.019	0.048
0.005	0	0.018	0.067
0.005	0.1	0.018	0.067
0.005	0.4	0.0198	0.037

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass Sublimat, welches das Verhalten von unplatinierter Kohle gegenüber Elektrolyten nicht beeinflusst, ein starkes Gift für die Platinzentren der platinierter Kohle ist. Geringe Mengen von Sublimat genügen schon, um die Einstellung eines höheren Sauerstoffpotentials an der Oberfläche von platinierter Kohle zu verhindern. Auch die Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff durch Wasserstoff (Einstellung eines Wasserstoffpotentials an sauerstoffhaltiger Kohle) wird durch Sublimat stark gehemmt, wenn die Vergiftung in einem alkalischen Medium ausgeführt wird, oder wenn man dafür Sorge trägt, das Sublimat auf der Kohlenoberfläche durch vorangehende Behandlung mit H_2 zu fixieren. Dagegen wird die Einstellung eines Wasserstoffpotentials an sauerstofffreier Kohle durch Sublimat nur schwach beeinflusst.

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