

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“. Abt. A. Bd. 157, Heft 5/6.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, 1931.

Über aktivierte Kohle.

Von

A. Frumkin, R. Burstein und P. Lewin.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 31.)

Die Einwände, die in der gleichnamigen Arbeit von S. ROYCHOUDHURY und J. N. MUKHERJEE gegen die von FRUMKIN und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Adsorption von Elektrolyten an Kohle angeführt sind, werden kritisch erörtert. Resultate neuer Versuche über die Abhängigkeit der Säureadsorption von der zur Verfügung stehenden O_2 -Menge werden angeführt.

Durch das Entgegenkommen der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie hatten wir die Möglichkeit, von der Arbeit der Herren ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE Kenntnis zu nehmen. Die indischen Forscher äussern Zweifel an der Richtigkeit der von dem einen von uns aufgestellten „Gaselektroden-theorie“ der Elektrolytadsorption an aktivierter Kohle, doch scheint es uns, dass die von ihnen ausgeführten Versuche nicht geeignet sind, Aussagen über diese Theorie zu machen. Diese Theorie stellt nämlich gewisse Zusammenhänge zwischen der Anwesenheit adsorbierter aktiver Gase und dem Adsorptionsverhalten der Kohle Elektrolyten gegenüber auf; Versuche über die Adsorption von Elektrolyten, die mit Beobachtungen über das Verhalten und die Rolle der Gasbeladung nicht verknüpft sind, können also gar nichts über den Gültigkeitsbereich der Theorie aussprechen. Im übrigen möchten wir noch folgendes bemerken. Dass aktivierte Kohle sich wie eine Sauerstoffelektrode verhält, d. h. gasförmigen Sauerstoff in OH' -Ionen überführen kann, ist keine Theorie, sondern eine experimentelle Tatsache; ähnliches gilt von der platinieren Kohle als Wasserstoffelektrode. Das Potential dieser Elektroden hängt in bekannter Weise von dem p_H der Lösung ab. Um das Zustandekommen eines Potentialsprungs zu erklären, welcher auf diese Weise von der Konzentration eines Ions bestimmt wird, muss man die Existenz eines Ionenaustausch- und Ionenadsorptionsvorganges annehmen, ohne den die Ausbildung der Doppelschicht und folglich auch die Einstellung der richtigen Potentialdifferenz unmöglich wäre.

Zieht man die wahrscheinliche Grösse der Kohlenoberfläche und die Kapazität der Doppelschicht in Betracht¹⁾, so ergibt sich, dass

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 156. 1929.

die für diese Vorgänge notwendigen Ionenmengen gerade von der Grössenordnung der tatsächlich von der Kohle adsorbierten Ionenmengen sind. Ausserdem stimmen die beobachteten Adsorptionserscheinungen ihrem qualitativen Charakter nach durchaus mit dem überein, was man unter den einfachsten Annahmen bei der Ausbildung der Doppelschicht erwarten könnte. Unter diesen Umständen erscheint es durchaus begründet, wenn man behauptet, dass der beobachtete Ionenadsorptionsvorgang mit dem identisch ist, welcher zur Ausbildung der Doppelschicht führt, die für den Potentialsprung gasbeladene Kohle-Lösung verantwortlich ist. Und dies ist der eigentliche Kern der aufgestellten Theorie¹⁾.

Diese Theorie hat eine ganze Reihe von neuen Erscheinungen vorherzusagen erlaubt, deren Möglichkeit früher gar nicht vermutet wurde, wie z. B. die Adsorptionseigenschaften von wasserstoffgesättigter Kohle und von Platinmohr, die Aufzehrung von H_2 und O_2 bei der Elektrolytadsorption, die Nichtadsorption von Elektrolyten an entgaste Kohle, den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Stabilität von Kohlesuspensionen usw.

Es ist aber zu beachten, dass, trotzdem die elektrochemische Auffassung uns eine Reihe von wesentlichen Zügen des Adsorptionsvorgangs vorherzusagen erlaubt, die Aussagen, die man auf Grund dieser Theorie über den Adsorptionsvorgang machen kann, durchaus nicht eindeutig sind. Das folgt schon aus der bekannten Tatsache, dass demselben Werte des Potentialsprungs eine sehr verschiedene Struktur der Doppelschicht entsprechen kann. Es lagern sich nämlich über die einfachen, rein ladungsbedingten Adsorptionserscheinungen oft noch spezifische, von individuellen Eigenschaften abhängige Effekte, zu denen in unserem Falle z. B. die schwache Adsorption von anorganischen Säuren an wasserstoffgesättigter platinierter Kohle gehört, welche bei höheren Konzentrationen beobachtet wird²⁾. Diese Erscheinungen gehen über den Rahmen der Theorie in ihrer einfachsten Form hinaus, widersprechen ihr aber keinesfalls.

Die indischen Autoren erheben gegen unsere Theorie noch den Einwand, dass sie den verschiedenen Einfluss der Inaktivierung der Kohle auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber verdünnter Salzsäure und Valeriansäure nicht zu erklären vermag und die Rolle der Asche

¹⁾ Vgl. FRUMKIN und OBRUTSCHewa, Z. anorg. Ch. 158, 84. 1926. LANGE und BERGER, Z. Elektrochem. 36, 171. 1930. Z. physikal. Ch. (A) 147, 470. 1930.

²⁾ BURSTEIN, FRUMKIN und LAWROWSKAJA, Z. physikal. Ch. (A) 150, 421. 1930.

nicht berücksichtigt. Den ersten Umstand glauben wir ganz im Gegenteil als eine Bestätigung der Theorie betrachten zu dürfen, da nach unserer Auffassung die Adsorption von HCl (in Gegenwart von O_2) und von Valeriansäure, welche bekanntlich als ein Nicht-elektrolyt aufgenommen wird, auf einem ganz verschiedenen Mechanismus beruht¹⁾. Was die Rolle der Asche anbetrifft, so mag dieses Problem an sich recht interessant sein, wir haben es aber bewusst aus unseren Betrachtungen ausgeschlossen.

Es ist uns leider unverständlich geblieben, wie sich ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE den Mechanismus der hydrolytischen Adsorption an Kohle erklären. Es wird gesagt „etwa vorhandene Hydroxylionen oder Anionen schwacher Säuren werden . . . beim Hinzusetzen von neutralen Salzen . . . durch Chlorionen ersetzt und erscheinen als freies Alkali in der Lösung“. Da Anionen schwacher Säuren nicht als freies Alkali erscheinen können, muss es sich schon um Hydroxylionen handeln; entstehen letztere aber nicht aus adsorbiertem Sauerstoff, wie wir es annehmen, so sollte man eine andere Quelle für diese Ionen angeben.

In der Arbeit von ROYCHOUDHURY und MUKHERJEE werden auch einige elektrosmotische Versuche mit reiner Zuckerkohle beschrieben. Diese führten zu einem überaus merkwürdigen Ergebnis, welches mit keiner uns bekannten Tatsache in Parallele zu bringen ist. Die positive Kohle wurde nämlich durch verdünnte Säuren (HCl und H_2SO_4) negativ aufgeladen. Bei höheren Konzentrationen wird die Ladung in HCl positiv, bleibt dagegen in H_2SO_4 negativ, und zwar stärker negativ als in gleich konzentrierten $NaOH$ -Lösungen. Das elektrokinetische Verhalten von aktivierter Kohle wurde in unserem Laboratorium ausführlich von Herrn A. PILOJAN untersucht und die Resultate sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Einwirkung von Säuren auf die Ladung der Kohle verlief aber in diesen Versuchen durchaus normal und eine Umladung der positiven Kohle durch HCl wurde nie beobachtet.

Wir möchten schliesslich noch auf die Frage der Einwirkung von kleinen O_2 -Mengen auf die Adsorptionsfähigkeit der Kohle Säuren gegenüber etwas näher eingehen. Nach den Versuchen der einen von uns [Fräulein BURSTEIN²⁾] adsorbiert entgaste Kohle HCl aus ver-

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, loc. cit., S. 150. ²⁾ BURSTEIN, Z. physikal. Ch. (A) 150, 431. 1930. Koll. Z. 51, 123. 1930.

dünnten Lösungen gar nicht, bei Zugabe von kleinen O_2 -Mengen ist die aufgenommene HCl -Menge dem zur Verfügung stehenden Sauerstoffvorrat zunächst äquivalent, in Anwesenheit eines Sauerstoffüberschusses wird aber bei der Adsorption der Säure nur ein Teil des Sauerstoffs umgesetzt. Dieses Verhalten steht, wie leicht einzusehen, mit den Forderungen der „Gaselektroden Theorie“ in Übereinstimmung.

SCHILOW und TSCHMUTOW¹⁾ haben dann in einigen Arbeiten, auf die sich auch die indischen Autoren beziehen, die Abhängigkeit der nachfolgenden Säureadsorption von dem Druck des Sauerstoffs, der in das Gefäss mit der entgasten Kohle eingelassen wurde, untersucht. Sie fanden im Gegensatz zu dem oben Angeführten folgendes: 1. Die Kohle adsorbierte verdünnte Säure auch nach möglichst starker Entgasung. 2. Die Grösse der HCl -Adsorption änderte sich bei Zugabe von kleinen O_2 -Mengen zunächst nicht wesentlich, um dann in einem engen Druckintervall rasch anzuwachsen. SCHILOW und TSCHMUTOW nehmen an, dass in diesem Intervall ein Übergang aus einem niedrigeren Oberflächenoxyd A , welches bei der Entgasung nicht zerstört wird, in ein höheres Oxyd B erfolgt.

Um diese Diskrepanz aufzuklären, beschlossen wir, diese Versuchsserie noch einmal zu wiederholen, wobei die Enddrucke des Sauerstoffs in weiten Grenzen variiert wurden. Die Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 angegeben.

Tabelle 1.

Enddruck p in Millimeter	Milliäquivalente O_2 adsorbiert pro Gramm Kohle	Milliäquivalente HCl adsorbiert pro Gramm Kohle
Kein Sauerstoff eingelassen (10^{-6})	0	0
0'0004	$1'6 \cdot 10^{-2}$	$2'1 \cdot 10^{-2}$
0'0004	$2'4 \cdot 10^{-2}$	—
0'0006	$3'3 \cdot 10^{-2}$	$3'3 \cdot 10^{-2}$
0'0009	$3'4 \cdot 10^{-2}$	$3'6 \cdot 10^{-2}$
0'0012	$4'3 \cdot 10^{-2}$	—
0'0075	$7'9 \cdot 10^{-2}$	—
0'058	$10'0 \cdot 10^{-2}$	$7'7 \cdot 10^{-2}$
0'152	$10'0 \cdot 10^{-2}$	$8'1 \cdot 10^{-2}$
1'02	$12'5 \cdot 10^{-2}$	$9'0 \cdot 10^{-2}$
4'0	—	$9'4 \cdot 10^{-2}$

Die Kohle wurde 48 Stunden bei 950° im Hochvakuum entgast und auf Zimmertemperatur gebracht. Dann wurde eine bestimmte

¹⁾ SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Ch. (A) 148, 233. 1930. 150, 31. 1930.

Menge O_2 eingeführt und der Druck p nach praktischer Einstellung eines Gleichgewichts gemessen. Dazu waren bei niedrigeren Drucken etwa 1 Stunde, bei höheren 4 bis 6 Stunden erforderlich. Sodann wurde das Röhrchen mit der sorgfältig entgasten 0'01 norm. Salzsäure

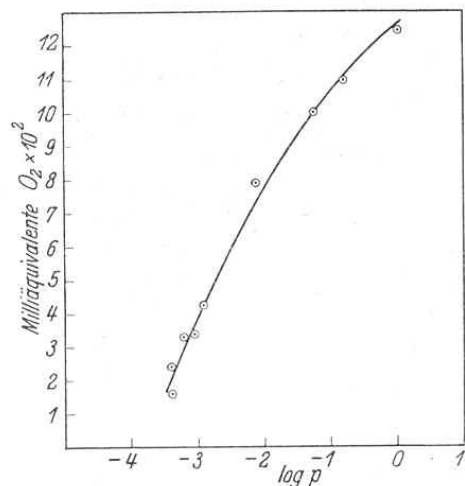


Fig. 1. Adsorption von Sauerstoff durch entgaste Kohle.

genommene HCl -Menge dem Sauerstoffvorrat zunächst äquivalent ist, um dann (bei höheren O_2 -Mengen) hinter ihm zurückzubleiben.

3. Das Anwachsen der O_2 -Adsorption ist auf ein grosses Druckintervall verteilt, die O_2 -Adsorptionsisotherme (es handelt sich bekanntlich hier aber nicht um wirkliche Gleichgewichte) hat eine normale Form (Fig. 1). Die Streuung der Punkte ist allerdings ziemlich gross, was zum Teil durch die ungenügende Genauigkeit der Druckmessungen bei den kleinen Drucken bedingt wird, Anzeichen eines Übergangs von einer Oxydform in eine andere liegen aber sicher nicht vor.

Es bestehen hiermit keine Gründe, an den Schlüssen der früheren Arbeiten etwas zu ändern.

zertrümmert und der Adsorptionsversuch in der mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt.

Aus Tabelle 1 können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Durch Entgasung der Kohle kann die HCl -Adsorption zum völligen Verschwinden gebracht werden (erste Reihe der Tabelle). Dieser Versuch wurde mehrfach und stets mit dem gleichen Resultat wiederholt.

2. In dem Masse, in dem der Kohle O_2 zur Verfügung gestellt wird, erlangt sie die Fähigkeit, HCl zu adsorbieren, wobei die auf-