

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

Von

B. Bruns und A. Frumkin.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 29.)

Aktivierte Kohle als Gaselektrode. Versuche über die Adsorption von Säuren und Alkalien in Gegenwart von Luft und Wasserstoff durch aktivierte Kohle, die wechselnde Mengen von *Pt* enthält. Einfluss der Konzentration des *Pt*. Einfluss der Natur der Säure. Elektrochemische Theorie der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle.

Einleitung.

BARTELL und MILLER¹⁾ und MILLER²⁾ zeigten in einer Reihe von Abhandlungen, dass aschefreie, bei hoher Temperatur aktivierte Kohle intensiv Säuren adsorbiert, aber keine starken anorganischen Basen aufnimmt. Auch aus einer neutralen Salzlösung, z. B. *NaCl*, adsorbiert aktivierte Kohle von dieser Beschaffenheit Säure, so dass die Lösung nach der Adsorption alkalisch wird.

Die interessanten Beobachtungen von BARTELL und MILLER wurden durch die Arbeiten von OGAWA³⁾, SCHILOW und TSCHMUTOW⁴⁾ und insbesondere durch die von KOLTHOFF⁵⁾ bestätigt und erweitert. BARTELL und MILLER, KOLTHOFF und SCHILOW und TSCHMUTOW haben auch versucht, eine theoretische Behandlung dieser Erscheinungen zu geben. Wir glauben, dass keine von diesen Theorien die Gesamtheit der in den zitierten Abhandlungen beschriebenen Erscheinungen erklären kann, möchten aber von ihrer Diskussion hier absehen, da, wie aus dem Inhalte dieser und der nächsten Veröffentlichungen hervorgeht, für den Verlauf der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle ein Faktor massgebend ist, welcher in den zitierten Arbeiten nicht berücksichtigt wurde. Dieser Faktor ist die Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-

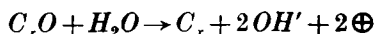
¹⁾ BARTELL und MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1866. 1922. **45**, 1100. 1923.

²⁾ MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1150. 1924. **47**, 1270. 1925. J. phys. Chem. **30**, 1031, 1062. 1926. **31**, 1197. 1927. Coll. Symp. Mon. **5**, 55. 1928. MILLER und BARDEMER, J. phys. Chem. **32**, 829. 1928. ³⁾ OGAWA, Biochem. Ztschr. **161**, 275. 1925. **172**, 279. 1926. ⁴⁾ SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928. DUBININ, Z. physikal. Chem. **135**, 29. 1928. TSCHPELEWETZKI, Z. physikal. Chem. **136**, 34. 1928. ⁵⁾ KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 549. 1927.

beladung der Kohle, auf deren Bedeutung zuerst FRUMKIN und DONDE¹⁾ hingewiesen haben. Nachdem FRUMKIN und OBRUTSCHEWA²⁾ gezeigt haben, dass mit H_2 gesättigtes *Pt*-Mohr in eine neutrale Lösung Wasserstoffionen sendet, sich dabei negativ aufladet und Kationen des Neutralsalzes anzieht, also Basen hydrolytisch adsorbiert, versuchten FRUMKIN und DONDE diese elektrochemische Theorie der hydrolytischen Adsorption auch für den Fall von Kohle zu begründen. Vom Standpunkte dieser Theorie verhält sich aktivierte Kohle wie eine Gaselektrode, welche in Berührung mit der Lösung ein bestimmtes Potential annimmt, dessen Grösse von der Natur der Gasbeladung der Kohle und vom p_H der Lösung abhängt, und zwar verhält sich Kohle in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff wie eine Sauerstoffelektrode oder, was auf dasselbe hinausläuft, wie eine Wasserstoffelektrode mit sehr kleinem Lösungsdrucke. Mit einer neutralen Lösung in Berührung gebracht, sendet die Kohle unter diesen Umständen in die Lösung OH' -Ionen (oder nimmt aus der Lösung H' -Ionen auf) und ladet sich positiv. Die positiven Ladungen der Kohlenoberfläche ziehen Anionen an, so dass im ganzen aus der Lösung Säure verschwindet und diese alkalisch wird. Die Grösse der hydrolytischen Adsorption wird von diesem Standpunkte durch den Endwert des p_H der Lösung und durch die Totalionenkonzentration der Lösung bestimmt. Bei höherer Totalionenkonzentration entspricht nämlich einem gegebenen Werte der Potentialdifferenz eine grössere Ladungsdichte der Kohlenoberfläche³⁾ und folglich eine stärkere Adsorption der Säure. Soviel uns bekannt ist, hat niemand bis jetzt versucht, einen Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential der Kohle und ihrer Fähigkeit, Elektrolyte zu adsorbieren, aufzustellen, aber die Feststellung, dass die Kohle als eine O_2 -Elektrode funktionieren kann, ist durchaus nicht neu. Insbesondere sei in dieser Hinsicht auf die Arbeit von v. NARAY-SZABO⁴⁾ verwiesen. Letzterer nimmt an, auf die Untersuchungen von LOWRY und HULETT⁵⁾ und von READ und WHEELER⁶⁾ fussend, dass ein Teil des Sauerstoffs sich auf der Kohlenoberfläche

1) FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1816. 1927. 2) FRUMKIN und OBRUTSCHEWA, Z. anorgan. Chem. **158**, 84. 1926. Wie wir später fanden, sind ähnliche Ansichten für den Fall von *Pt*-Solen bereits von BILLITZER (Z. physikal. Chem. **45**, 319. 1903) ausgesprochen worden. 3) Vgl. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. 4) v. NARAY-SZABO, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. 5) LOWRY und HULETT, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1408. 1920. 6) READ und WHEELER, J. Chem. Soc. London **101**, 833. 1912. **103**, 461. 1913.

in Form einer Verbindung C_xO befindet, welche OH' -Ionen in die Lösung nach dem Schema



senden kann.

V. NARAY-SZABO fand für eine Kohlenelektrode (poröses Kohlenrohr, durch welches O_2 durchgepresst wird) ε_H gleich 0.827 in 2 norm. H_2SO_4 und gleich 0.204 in 15% $NaOH$. Wurde die Kohlenelektrode mit Platin überzogen, so stieg das Potential in Schwefelsäure bis 0.963. Die Existenz einer Verbindung vom C_xO -Typus wird weiterhin durch den ausserordentlich hohen Wert der Adsorptionswärme von kleinen Mengen von O_2 an Kohle bestätigt¹⁾. GARNER und MC KIE, die die Abhängigkeit der freigemachten Wärmemenge von der adsorbierten O_2 -Menge und von der Zeit untersucht haben, kommen zu dem Schlusse, dass die adsorbierten O_2 -Moleküle einige Zeit auf der Kohlenoberfläche in einem Zustande höherer Aktivität verweilen, welche dann verschwindet. Beim Erwärmen werden die C_xO -Komplexe zersetzt, wobei CO und CO_2 frei werden; die Zersetzung wird durch die Anwesenheit von Alkalicarbonaten stark beschleunigt²⁾.

Nach WARD und RIDEAL³⁾ ist die Geschwindigkeit der Autoxydation der Kohle der Grösse des Anteils der Kohlenoberfläche proportional, welcher die hohen Werte der Adsorptionswärmen ergibt; experimentelle Daten, aus denen man auf eine ähnliche Beziehung auch für den Fall der elektromotorischen Aktivität der mit O_2 beladenen Kohle schliessen könnte, sind nicht bekannt, aber a priori ist ein Zusammenhang dieser Art wohl sehr wahrscheinlich.

Das elektromotorische Verhalten von Kohle in einer H_2 -Atmosphäre scheint viel weniger untersucht zu sein. SCHMIDT⁴⁾ schlug vor, mit Pt überzogene Kohleelektroden als technische Gaselektroden zu verwenden. — Um die Theorie, nach der die hydrolytische Adsorption an Kohle nur eine Folge der Ausbildung einer bestimmten Potentialdifferenz zwischen Kohle und Lösung ist, zu prüfen, stellten FRUMKIN und DONDE folgende Versuche an. Sie führten in eine aktivierte Kohle kleine Mengen Pt ein (siehe weiter unten) und bekamen eine Kohle,

¹⁾ BLENCH und GARNER, J. Chem. Soc. London **125**, 1288. 1924. KEYES und MARSCHALL, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 156. 1927. GARNER und MC KIE, J. Chem. Soc. London **131**, 2451. 1927. MC KIE, J. Chem. Soc. London **133**, 2870. 1928.

²⁾ TAYLOR und NEVILLE, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2055. 1921. ³⁾ WARD und RIDEAL, J. Chem. Soc. London **131**, 3117. 1927. ⁴⁾ SCHMIDT, Die Diffusionsgaselektrode. Stuttgart 1923.

die ganz wie die Kohle von BARTELL und MILLER unter gewöhnlichen Bedingungen aus einer neutralen Salzlösung Säure adsorbiert. Stellt man aber mit derselben Kohle einen Adsorptionsversuch in einer H_2 -Atmosphäre an, so beobachtet man eine Umkehr des Ladungssinnes: die Kohle adsorbiert jetzt nicht mehr Säure, sondern Alkali. Mit anderen Worten, die Kohle, welche Spuren von Pt enthält, verhält sich in einer H_2 -Atmosphäre wie eine Wasserstoffelektrode, welche in die Lösung H^+ -Ionen sendet, sich dabei negativ aufladet und Kationen anzieht.

Die vorliegende Abhandlung ist dem Studium der Adsorptionseigenschaften von Kohlen mit wechselndem Pt -Gehalte gewidmet¹⁾.

Um Missverständnissen vorzubeugen, möchten wir noch hervorheben, dass die hier gegebene Theorie selbstverständlich nicht auf alle Fälle von hydrolytischer Adsorption angewendet werden kann. Enthält ein unlöslicher fester Körper Gruppen, die H^+ - oder OH^- -Ionen abspalten können (z. B. Silicagel, MnO_2 ²⁾, oxydiertes Siloxen³⁾, auch zahlreiche organische Adsorbentien), so ist dadurch die Möglichkeit einer hydrolytischen Adsorption an dessen Oberfläche schon gegeben. Auch eine spezifische Adsorbierbarkeit von OH^- -Ionen kann eine hydrolytische Adsorption verursachen und dieses scheint der Grund für die hydrolytische Adsorption von Hg -Salzen an einer stark positiv geladenen Hg -Oberfläche zu sein⁴⁾. Wir möchten noch den interessanten Fall von $BaSO_4$ nicht unerwähnt lassen, wenngleich dessen Mechanismus uns nicht ganz klar erscheint. Wird nämlich $BaSO_4$ in Gegenwart eines K_2SO_4 -Überschusses aus einer neutralen Lösung gefällt, so ziehen die negativen Ladungen des Niederschlages H^+ -Ionen aus der Lösung an, so dass diese alkalisch wird⁵⁾. Mit einem mit Ba^{++} -Ionen positiv aufgeladenen Niederschlage beobachtet man dagegen die umgekehrte Erscheinung. — Die Anwendung unserer Theorie soll zu-

1) Über das elektrokinetische Verhalten dieser Kohlen vgl. BACH-NIKOLAJEWA und FRUMKIN, Kolloid-Ztschr. **46**, 89. 1928. 2) Vgl. insbesondere MUKHERJEE, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **2**, 191. 1925. 3) KAUTSKY und BLINOFF, Z. physikal. Chem. **139**, 497. 1928. 4) Vgl. PATRICK und BACHMAN, J. physic. Chem. **30**, 134. 1926. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 255. 1928. Auch ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 2. Teil. S. 8. 1927. 5) MUKHERJEE, loc. cit. MUKHERJEE und BASU, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **3**, 371. 1926. MATTSON, J. physic. Chem. **32**, 1546. 1928. PINKUS und Mlle. DE BROUCKERE, J. chim. phys. **25**, 605. 1928, die regelrechte Adsorptionsversuche mit $BaSO_4$ und Elektrolyten angestellt haben, fanden allerdings keine hydrolytische, sondern eine äquivalente Adsorption.

nächst ausdrücklich auf die Fälle beschränkt werden, für welche der Einfluss der Gasbeladung auf die Potentialdifferenz experimentell sichergestellt ist.

Experimenteller Teil.

Kohle. Saccharose von Kahlbaum „für kalorimetrische Zwecke“ wurde in einer möglichst kleinen Menge Leitfähigkeitswasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Alkohol gefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Das gereinigte Produkt, welches 0.001 bis 0.002% Asche enthielt, wurde in Portionen von 70 bis 100 g in einer Platinschale auf einem elektrischen Ofen verkohlt. Wenn es darauf ankam, sicher zu sein, dass die Kohle keine Spuren von *Pt* enthält, wurde die Verkohlung in einer Quarzschale ausgeführt. Die Kohle wurde dann 4 bis 5 Stunden mit Kohlensäure bei etwa 1100° aktiviert. Um ein möglichst gleichmässiges Produkt zu erhalten, wurde diese Operation in einem eigens für diesen Zweck konstruierten Ofen ausgeführt. Ein 90 cm langes Rohr aus Berliner Hartporzellan, welches ein erweitertes Mittelstück hatte (Fig. 1), wurde mit Hilfe eines Elektromotors um

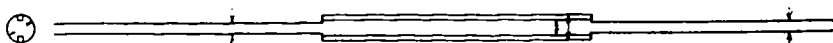


Fig. 1.

seine Längsachse langsam rotiert, so dass die Kohle ständig intensiv durchgerührt wurde. Das weitere Mittelstück hatte seiner ganzen Länge nach zwei Rillen, welche das Gleiten der Kohle an den Rohrwänden verhinderten. Die Heizung des Rohres erfolgte mittels eines HEREAUSSchen Ofens mit Platinwicklung. Die Ausbeute an aktivierter Kohle betrug etwa 60%. Das Endprodukt enthielt etwa 0.01 bis 0.02% Asche. Nach der Aktivierung wurde es noch 2 Stunden in einem H_2 -Strome bei 1000° geglüht (über die Bedeutung dieser Operation siehe die zweite Veröffentlichung dieser Folge). Sollte die Kohle *Pt* enthalten, so wurde sie unter Umrühren in eine Lösung von $PtCl_4$ eingeführt, die Lösung zur Trockne eingedampft und die Kohle dann, wie oben angegeben, im H_2 -Strome ausgeglüht, wobei sämtliche Salzsäure entfernt wird (siehe Teil II).

Aktivierte Kohle (insbesondere nach Einführung von *Pt*) ist stark autoxydierbar und der Autoxydationsprozess beeinflusst die Adsorptionseigenschaften der Kohle. Diese darf deshalb nicht in Berührung mit Luft aufbewahrt werden. Um vergleichbare Resultate zu be-

kommen, wurde die Kohle nach dem Erkalten im H_2 -Strome in Ampeln abgewogen, diese dann evakuiert, bei 350 bis 400° mit H_2 mehrmals ausgespült und abgeschmolzen. Vor jedem Adsorptionsversuche wurde eine Ampel geöffnet und die Kohle in das Adsorptionsgefäß geschüttet. Die Kohle hatte dabei Gelegenheit, mit Luft in Berührung zu kommen, auch in den Fällen, wenn der eigentliche Adsorptionsversuch in H_2 ausgeführt wurde. Dieses ist, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt

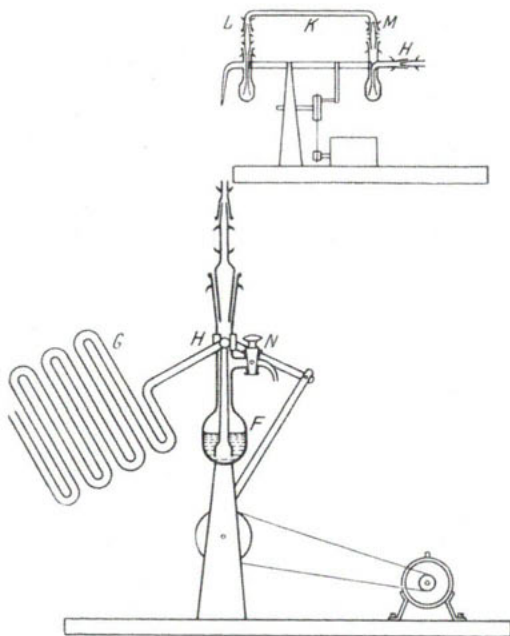


Fig. 2.

wird, von grosser Bedeutung für die Adsorptionseigenschaften der Kohle. Verschiedene Portionen von Kohle, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt wurden, werden im folgenden mit den Buchstaben A, B, C... bezeichnet. Selbstverständlich sind nur die Angaben untereinander quantitativ vergleichbar, welche sich auf eine bestimmte Portion Kohle beziehen.

Apparatur. Die Adsorptionsversuche wurden mit Hilfe der auf Fig. 2 abgebildeten Apparatur ausgeführt. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer Lösung von $KOH + Ba(OH)_2$ an einer Platin-kathode entwickelt und dann der Reihe nach über $CaCl_2$, über Palla-

diumasbest erhitzt auf 500° , durch eine effektive Waschflasche mit alkalischer $Pb(OH)_2$ -Lösung und schliesslich durch ein Rohr mit Glaswolle geleitet. Das ganze System war aus Glas zusammengeschmolzen, Gummischläuche kamen in keinem Falle zur Verwendung. Die eigentlichen Adsorptionsversuche wurden im Kölbchen *F* ausgeführt, welches mit dem H_2 -Generator mittels des Schliffstückes *H* und der KUNDTschen Feder *g* verbunden war. Das Schliffstück *H* befand sich auf einer Geraden mit der Achse des Schüttelapparates, so dass der Wasserstoff während des Schüttelns in die Lösung ununterbrochen eingeleitet werden konnte. Auf derselben Achse war noch ein zweites Adsorptionsgefäß befestigt, was die gleichzeitige Ausführung eines Kontrollversuches ermöglichte. Die Übereinstimmung war immer eine sehr gute, z. B.: 10 cm^3 0.05 norm. $NaOH$ mit 0.5 g Kohle geschüttelt, 5 cm^3 der Lösung dann mit 0.01 norm. H_2SO_4 titriert:

Erstes Kölbchen $15.29\text{ cm}^3 H_2SO_4$

zweites Kölbchen $15.31\text{ cm}^3 H_2SO_4$.

Die Flüssigkeit, die titriert werden sollte, konnte durch den Hahn *N* abgezapft werden, wobei der Wasserstoffstrom nicht abgestellt wurde. Die Kohlepartikelchen blieben dabei teils auf dem Boden des Kölbchens, teils wurden sie vom Hahn *N* zurückgehalten.

Sollten die Versuche nicht in Wasserstoff, sondern in Luft ausgeführt werden, so wurden die Verbindungen zwischen *H* und dem Wasserstoffgenerator und zwischen *M* und *L* einfach gelöst.

Zahlreiche Versuche zeigten, dass das Gleichgewicht im Falle der Adsorption von Säure sich schon nach 1 Stunde praktisch einstellte; mit Alkali in einer H_2 -Atmosphäre musste man aber 2 bis 3 Stunden warten.

Das Volumen der Lösung im Kölbchen betrug in den meisten Versuchen 10 cm^3 und die Menge Kohle 0.25 g (manchmal 0.5 g). Die Titration der sauren Lösungen wurde in Siedehitze mit Barytlauge und Phenolrot als Indikator ausgeführt, die der alkalischen mit Schwefelsäure unter denselben Bedingungen. — Die Konzentrationen sind im folgenden durchweg in Grammäquivalenten pro Liter, die adsorbierten Mengen in Milliäquivalenten pro Gramm Kohle angegeben.

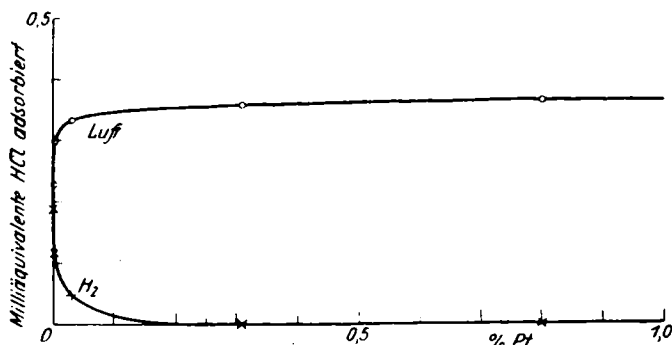
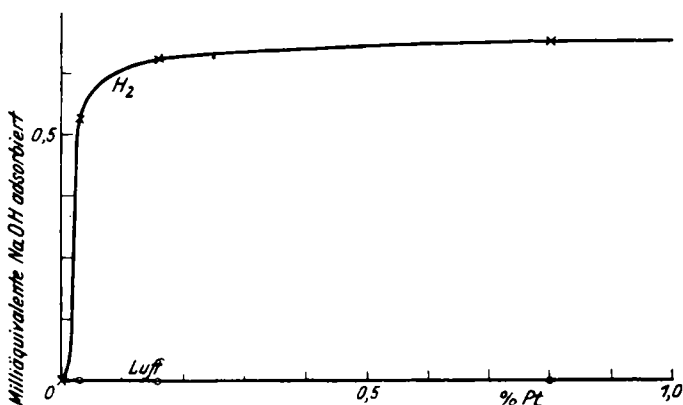
Adsorption von Säuren und Alkalien.

In Tabelle 1 sind die Zahlen angeführt, welche die Abhängigkeit der adsorbierten Menge Säure und Alkali vom *Pt*-Gehalte der Kohle wiedergeben (auch Fig. 3 und 4). In dieser Versuchsreihe wurden je

0.25 g Kohle mit 10 cm³ 0.01073 norm. *HCl* bzw. 0.0586 norm. *NaOH* geschüttelt.

Tabelle 1. Kohle „A“.

Prozent <i>Pt</i>	<i>HCl</i> adsorbiert in Gegenwart von		<i>NaOH</i> adsorbiert in Gegenwart von	
	Luft	Wasserstoff	Luft	Wasserstoff
0.00	0.227	0.190	0.00	0.00
0.004	0.298	0.116	0.00	0.00
0.032	0.333	0.048	0.00	0.426
0.16	0.358	0.000	0.00	0.521
0.80	0.376	0.000	0.00	0.557
4.00	0.393	0.000	0.00	0.576
10.00	0.406	0.000	0.00	0.582

Fig. 3. Adsorption von *HCl* durch platinisierte Kohle.Fig. 4. Adsorption von *NaOH* durch platinisierte Kohle.

Aus den Daten der Tabelle 1 ist es ersichtlich, dass die Adsorption von Säure an unplatinierter Kohle in einer H_2 -Atmosphäre merklich kleiner als die Adsorption in Luft ist. Der Unterschied ist aber nicht sehr gross, so dass wir annehmen müssen, dass die O_2 -Beladung der Kohle in Abwesenheit von Pt vom Wasserstoff nur sehr unvollständig reduziert wird (näheres darüber siehe im zweiten Teile dieser Arbeit). Einführung von Pt erhöht den Unterschied zwischen den Luft- und Wasserstoffwerten und bei einem genügend hohen Pt -Gehalte geht die Adsorption von HCl in H_2 auf Null herunter. Diese Schlüsse konnten auch durch Versuche mit anderen Säuren bestätigt werden (Tabelle 2 und 3). Bei der Berechnung der Anfangskonzentrationen und der adsorbierten Mengen in Tabelle 2 und 3 wurde angenommen, dass H_2SO_4 zweiwertig und H_3PO_4 dreiwertig ist.

Tabelle 2. Kohle „B“ (Pt -frei). 0.25 g Kohle + 10 cm³ Lösung.

Säure	Anfangs- konzentration	Adsorbiert in Gegenwart von	
		Luft	Wasserstoff
HCl	0.01072	0.252	0.194
H_2SO_4	0.01009	0.242	0.177
H_3PO_4	0.01004	0.324	—

Tabelle 3. Kohle „B“ (0.2% Pt). 0.25 g Kohle + 10 cm³ Lösung.

Säure	Anfangs- konzentration	Adsorbiert in Gegenwart von	
		Luft	Wasserstoff
HCl	0.01072	0.307	0.00
H_2SO_4	0.01009	0.316	0.00
H_3PO_4	0.01004	0.366	0.00

Es ist bemerkenswert, dass die in Milliäquivalenten ausgedrückten adsorbierten Mengen der verschiedenen Säuren recht nahe aneinander liegen; da wir aber nicht wissen, ob ein Teil der Phosphorsäure nicht in Form von HPO_4'' oder H_2PO_4' adsorbiert wird, hat dieser Vergleich allerdings keinen streng quantitativen Charakter. Zweifellos ist aber die Grössenordnung der Adsorption dieser drei Säuren dieselbe. Dieser Schluss steht in einem gewissen Widerspruche mit den Daten von KOLTHOFF¹⁾, nach dessen Angaben Schwefelsäure viel weniger als

¹⁾ KOLTHOFF, loc. cit., S. 558.

Salzsäure adsorbiert wird und Phosphorsäure praktisch gar nicht aufgenommen wird. Der Grund für diesen Widerspruch liegt wohl darin, dass in den Versuchen von KOLTHOFF eine Kohle zur Verwendung kam, welche nicht bei genügend hoher Temperatur aktiviert wurde und dementsprechend noch eine gewisse Menge unersetzter organischer Säuren enthielt¹⁾).

Aus unseren Versuchen können wir den für die Theorie dieser Erscheinungen wesentlichen Schluss ziehen, dass die Adsorbierbarkeit an Kohle auch dann auftritt, wenn die Säure an der Trennungsfläche Lösung—Luft gar keine Oberflächenaktivität besitzt.

Die Adsorption von Säuren in Gegenwart von Luft wird durch die Einführung von *Pt* stark erhöht, wie aus den Tabellen 1 bis 3 ersichtlich ist. Dieses ist nicht als eine Folge der Vergrößerung der Kohlenoberfläche zu betrachten, welche übrigens auch schwer zu erklären wäre²⁾. Die Adsorption von Benzoesäure, welche sich an Kohle wohl wie ein Nichtelektrolyt verhält, wird nämlich durch die Einführung von *Pt* gar nicht beeinflusst. Auch die Natur der Gasatmosphäre spielt im Falle von Benzoesäure keine Rolle (Tabelle 4).

In diesen Versuchen wurden 0.25 g Kohle mit 100 cm³ einer 0.01 norm. C_6H_5COOH -Lösung 10 Stunden geschüttelt.

Tabelle 4. Kohle „B“.

Prozent <i>Pt</i>	Benzoesäure adsorbiert in Gegenwart von	
	Luft	Wasserstoff
0.00	2.32	2.30
0.20	2.32	2.32

Aus diesen Daten folgt, dass die Grösse der Kohlenoberfläche bei der Platinierung unverändert bleibt und dass die Steigerung der Adsorption von anorganischen Säuren als eine Folge der Erhöhung des Sauerstoffpotentials der Kohle in Gegenwart von *Pt* erklärt werden muss. In diesem Zusammenhange möchten wir darauf hinweisen, dass

¹⁾ Auch BARTELL und MILLER (J. Amer. Chem. Soc. 45, 1111. 1923) konnten eine sehr merkliche Adsorption von Phosphorsäure durch Kohle feststellen, und zwar aus einer Kaliumphosphatlösung. ²⁾ Man kann auch nicht annehmen, dass die überschüssige Säure einfach vom *Pt* aufgenommen wird, denn unter dieser Voraussetzung müsste z. B. in der 0.004% *Pt* enthaltenden Kohle (siehe Tabelle 1) ein Atom *Pt* 350 Moleküle *HCl* adsorbieren. Ähnliches gilt für die Beeinflussung der Alkaliadsorption durch *Pt*.

nach v. NARAY-SZABO die Kapazität von Kohleelektroden nach ihrer Platinierung stark ansteigt. Versuche von B. BRUNS, über die demnächst berichtet werden soll, zeigten, dass die Adsorption von Säuren an Kohle durch Verwendung von ozoniertem Sauerstoff noch weiter gesteigert werden kann. In Tabelle 5 und 6 (Fig. 5) sind die Adsorptionsisothermen von HCl an platinierter und unplatinierter Kohle angegeben.

Tabelle 5. Kohle „E“ (Pt-frei).

End-konzentration von HCl	HCl adsorbiert in Gegenwart von Luft	End-konzentration von HCl	HCl adsorbiert in Gegenwart von Wasserstoff
0.00925	0.116	0.0104	0.0702
—	—	0.0244	0.0822
0.0500	0.155	0.0521	0.114
0.111	0.188	0.113	0.140
0.587	0.254	0.590	0.222
1.136	0.320	1.166	0.235

Tabelle 6. Kohle „E“ (0.5% Pt).

End-konzentration von HCl	HCl adsorbiert in Gegenwart von Luft	In Gegenwart von Wasserstoff wird keine Salzsäure adsorbiert
0.00847	0.176	
0.0474	0.209	
0.108	0.241	
0.578	0.348	
1.150	0.381	

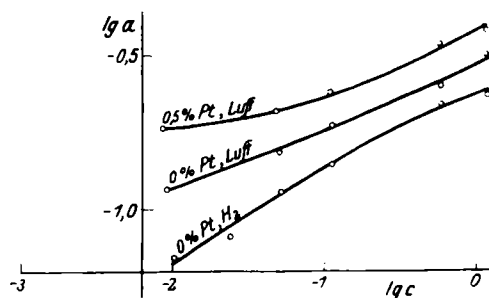


Fig. 5. Adsorptionsisothermen von HCl an Kohle.
c Konzentration der Salzsäure, a adsorbierte Menge.

Wie ersichtlich, tritt der Einfluss der Platinierung und der Gasbeladung mit steigender Verdünnung stärker hervor.

MILLER und BANDEMER¹⁾ geben an, dass an Kohle adsorbierte Säuren die Inversion von Rohrzucker nicht beschleunigen. Von unserem Standpunkte aus enthält die Oberflächenschicht der Kohle nach Säureadsorption wohl Säureanionen und positive Ladungen, aber keine H^+ -Ionen, so dass eine katalytische Wirksamkeit der adsorbierten Säuren auch nicht zu erwarten ist.

Aus Tabelle 1 ist es ersichtlich, dass die Adsorption von Säure in Gegenwart von H_2 ungefähr bei demselben Platingehalte verschwindet, bei welchem die Adsorption von Alkali einsetzt. Dieses ist in vollständiger Übereinstimmung mit unserer Theorie, insofern als die Adsorption von Säure auf eine positive, die Adsorption von Alkali aber auf eine negative Ladung der Oberfläche hinweist. Eine gewisse Überdeckung beider Gebiete wird allerdings beobachtet (0.032% Pt), es ist aber zu beachten, dass die Platinierung der Kohlenoberfläche nicht vollkommen gleichmässig sein kann. Bei einem Pt -Gehalte von 0.16% wird ein Endzustand fast erreicht, insbesondere was Adsorption von Alkali anbetrifft, und eine weitere Vergrößerung des Pt -Gehaltes hat einen nur verhältnismässig geringen Einfluss auf das Adsorptionsvermögen der Kohle. Um den Anteil der Kohlenoberfläche zu berechnen, welcher bei dieser Konzentration vom Pt bedeckt wird, muss man bestimmte Voraussetzungen über die Verteilung und den Zustand des Platins in der Kohle machen. RUFF, EBERT und LUFT²⁾ konnten zeigen, dass durch Reduktion von wässriger $AuCl_3$ -Lösung an Kohle niedergeschlagenes Gold eine deutlich kristallinische Struktur besitzt. Einige Beobachtungen, über die später berichtet werden soll, scheinen darauf hinzuweisen, dass auch in unserem Falle den Platinkörnern eine kristallinische Struktur zuzuschreiben ist. Die vom Platin bedeckte Oberfläche müsste dann ausserordentlich gering sein. Einen oberen Grenzwert für diese Oberfläche bekommen wir unter der Annahme, dass die Gesamtmenge des in die Kohle eingeführten Pt sich in Form einer monoatomaren Schicht auf der Kohlenoberfläche befindet. Die vom Pt bei einem 0.16% gleichen Pt -Gehalte bedeckte Oberfläche wäre unter dieser Voraussetzung³⁾

$$\frac{0.16 \cdot 10^{-2} \cdot 6.06 \cdot 10^{23} (2.76 \cdot 10^{-8})^2}{195} = 3700 \text{ cm}^2 = 0.37 \text{ cm}^2$$

pro Gramm Kohle gleich, während die Grösse der Gesamtoberfläche

¹⁾ MILLER und BANDEMER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1686. 1927. ²⁾ RUFF, EBERT und LUFT, Z. anorgan. Chem. **170**, 49. 1928. ³⁾ $2.76 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser eines Pt -Atoms nach GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Chem. **133**, 412. 1928.

unserer Kohle einige hundert Quadratmeter pro Gramm beträgt (siehe weiter unten). Es genügt also jedenfalls, einen sehr kleinen Bruchteil der Kohlenoberfläche mit *Pt* zu bedecken, um das Verhalten der gesamten Oberfläche zu beeinflussen, eine Tatsache, die uns für die Theorie der Promotorwirkung von Bedeutung erscheint und die mit den laufenden Ansichten über die Eigenschaften der Oberflächen von festen Katalysatoren in einem gewissen Gegensatz steht. Es folgt nämlich aus unseren Beobachtungen, dass die Wirkung von aktiven Zentren nicht immer auf einen bestimmten Bruchteil der Oberfläche lokalisiert werden darf, sondern dass man mit der Möglichkeit der Ausdehnung dieser Wirkung auf die ganze Oberfläche rechnen muss. Über den Mechanismus dieser Erscheinung lässt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Es ist möglich, dass die Platinzentren wie kleine H_2 -Elektroden wirken, die ihr Potential der gesamten Oberfläche aufdrängen, ganz so wie es ein *Zn*-Stäbchen, mit einer grossen Kohleelektrode in Berührung gebracht, tun würde. Es wäre aber auch nicht ausgeschlossen, dass es hier auf die Beweglichkeit der an der Kohlenoberfläche adsorbierten Gasatome oder Moleküle ankommt¹⁾. Wir hoffen diese Frage durch Versuche mit Oberflächen, die zum Unterschiede von Kohle keine metallische Leitfähigkeit besitzen, entscheiden zu können.

In Tabelle 7 sind die adsorbierten Mengen Alkali in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung angegeben. Wie ersichtlich, erreicht die adsorbierte Menge bei steigender Konzentration ziemlich schnell einen praktisch konstanten Grenzwert.

Tabelle 7. Kohle „D“ (0.16% *Pt*).

End- konzentration von <i>NaOH</i>	<i>NaOH</i> adsorbiert in Gegenwart von Wasserstoff
0.0030	0.337
0.031	0.554
0.161	0.575
0.869	0.568

Das von der plattinierten Kohle in einer H_2 -Atmosphäre adsorbierte Alkali wird quantitativ abgegeben, wenn die Kohle mit Luft in Berührung kommt. Wir fanden nämlich in zahlreichen Versuchen, dass die Konzentration einer *NaOH*-Lösung, die mit plattinierter Kohle zuerst in Gegenwart von H_2 und dann in Gegenwart von Luft ge-

¹⁾ Vgl. VOLMER und ADHIKARI, Z. physikal. Chem. **119**, 46. 1926. ADHIKARI und FELMAN, Z. physikal. Chem. **131**, 347. 1928.

schüttelt wird, nicht die geringste Änderung zeigt. — Platinierte Kohle (Tabelle 1) zeigt keine Adsorption von Alkali an der Luft, was mit den hier entwickelten Vorstellungen im besten Einklange steht. FRUMKIN und DONDE¹⁾ beobachteten im Falle von *Pt*-Schwarz eine gewisse, wenn auch verhältnismässig kleine Adsorption von Alkali in Gegenwart von Luft, deren Mechanismus sich nicht zwanglos erklären liess. Nach den Untersuchungen von PENNYWICK²⁾ über *Pt*-Sole erscheint es möglich, dass unter diesen Umständen die Bildung einer Platinsäure eine Rolle spielt, wir glauben aber, dass diese Frage noch einer erneuten Untersuchung bedürftig ist. Es ist jedenfalls bemerkenswert, dass im Falle von platinierter Kohle diese Komplikation nicht auftritt.

Es sei schliesslich noch auf eine neue Erscheinung hingewiesen, die wir voraussagen und experimentell bestätigen konnten. Die Adsorption von Alkali durch platinierte Kohle in Gegenwart von H_2 ist ein Anzeichen dafür, dass die Kohle H^+ -Ionen in die Lösung sendet und eine negative Ladung annimmt. Diese H^+ -Ionen können nur auf Kosten von gasförmigem H_2 gebildet werden, es muss also gasförmiger Wasserstoff verschwinden, wenn Alkali von der Kohle adsorbiert wird. Wir konnten diesen Effekt tatsächlich beobachten und messen; die Beschreibung dieser Versuche wird den Gegenstand einer der nächsten Abhandlungen dieser Folge bilden.

Elektrochemische Theorie.

Wir möchten jetzt die hier entwickelte „elektrochemische“ Theorie der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle etwas näher präzisieren.

Aus dem vorhandenen experimentellen Material kann man versuchen, den Wert des Elektrodenpotentials der Kohle abzuschätzen, welcher einem Nullwerte der Ladung der Oberfläche entspricht. Die Potentiale von platinierter Kohle in einer H_2 -Atmosphäre sind nicht unmittelbar gemessen worden, aus dem Gange der Kurven der Tabelle 1 kann man aber den Schluss ziehen, dass diese sich nur wenig von dem Potential einer umkehrbaren H_2 -Elektrode unterscheiden müssen, wenn der *Pt*-Gehalt der Kohle eine gewisse Grenze übersteigt. Es kann weiterhin mit Sicherheit behauptet werden, dass mit H_2 gesättigte platinierte Kohle nicht nur in alkalischen, sondern auch in nicht zu stark sauren Lösungen eine negative Ladung trägt, denn im entgegengesetzten Falle würde man in H_2 eine positive Säureadsorption, we-

¹⁾ FRUMKIN und DONDE, loc. cit.

²⁾ PENNYWICK, J. Chem. Soc. London 133, 51, 2108. 1928.

nigstens aus einer sauren Lösung, beobachten müssen. Versuche über die hydrolytische Adsorption zeigen aber, dass mit Wasserstoff gesättigte Kohle aus schwach sauren Lösungen keine Säure, sondern Alkali adsorbiert. Diese Alkaliadsorption nimmt bei steigender Acidität der Lösung ab; es lässt sich aber zurzeit noch nicht angeben, bei welchem p_H -Werte sie gleich Null wird. Jedenfalls kann in einer dezinormalen Säurelösung die Kohle noch nicht positiv geladen sein, denn in diesem Falle wird bestimmt keine Säure adsorbiert. Mit konzentrierteren Lösungen ist diese Frage nicht so leicht zu entscheiden, da hier die Adsorption des Lösungsmittels eine kleine Adsorption der gelösten Säure leicht verdecken kann. Der Nullpunkt der Ladung liegt also bestimmt bei einem Potential, welches positiver als das Potential einer H_2 -Elektrode in 0.1 norm. Säure, also $\epsilon_H = -0.06$, ist (Minuszeichen bedeutet hier unedlere Potentiale). Andererseits haben einige vorläufige Versuche mit Elektroden aus aktivierter, Pt -freier Kohle gezeigt, dass das ϵ_H dieser Kohle in norm. $NaOH$ etwa 0.08 gleich ist. Bei diesem ϵ_H -Werte kann die Kohle sicher keine negative Ladung tragen, denn es wird keine Alkaliadsorption in Gegenwart von Luft beobachtet. Der Nullpunkt der Ladung muss also für Kohle unweit von $\epsilon_H = 0$ liegen (d. h. bei 0.28 gegen eine Normalkalomelektrode gemessen), während für Quecksilber, wie aus kapillarelektischen Daten folgt, der Nullpunkt bekanntlich bei einem $\epsilon_H \sim -0.22$ liegt¹⁾ (0.50 gegen eine Normalkalomelektrode). Wir hoffen, die Bestimmung der Lage des Nullpunktes für Kohle durch Messungen von adsorbierten Mengen bei verschiedenen p_H -Werten und wechselnden Gasbeladungen, sowie auch durch Heranziehung von elektrokinetischen Methoden präzisieren zu können. BILLITZER²⁾ hat eine ähnliche Adsorptionsmethode zur Bestimmung der Ladung von kolloiden Pt -Teilchen angewandt und fand dabei einen Nullpunkt bei $\epsilon_H = 0.4$. Es soll zunächst dahingestellt bleiben, ob der Unterschied zwischen den Lagen des Nullpunktes für Kohle und Pt reell ist oder ob im Falle von Pt störende Nebenwirkungen auftreten.

Wir möchten hier noch zeigen, dass unsere Annahmen zu einem vernünftigen Werte für die Grösse der Kohlenoberfläche führen.

In einer 0.05 norm. $NaOH$ -Lösung (Tabelle 1) muss das ϵ_H einer H_2 -Elektrode gleich -0.75 sein; nimmt man an, dass der Nullpunkt der Ladung der Kohle bei $\epsilon_H = 0$ liegt (siehe oben) und dass die Kapa-

¹⁾ Vgl. FRUMKIN, Die Elektrokapillarkurve (Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7, 271, 1928). ²⁾ BILLITZER, loc. cit.

zität der Doppelschicht 18 Mikrofarad pro Quadratcentimeter beträgt¹⁾, so bekommt man nach den Daten der Tabelle 1 für die Grösse der Kohlenoberfläche

$$\frac{0.58 \cdot 10^{-3} \cdot 96540}{0.75 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \sim 4100000 \text{ cm}^2 = 410 \text{ m}^2$$

pro Gramm Kohle ($0.58 \cdot 10^{-3}$ ist die adsorbierte Menge NaOH in Grammäquivalenten, folglich $0.58 \cdot 10^{-3} \cdot 96540$ die Ladung pro Gramm Kohle in Coulombs). Zum Vergleiche wollen wir die Oberfläche der Kohle von MILLER aus der Grösse der Adsorption von Wasser aus verdünnten Alkalilösungen berechnen. Diese ergibt sich, wie man aus den Daten von MILLER²⁾ über die negative Adsorption von Alkali berechnen kann, gleich $0.22 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$ pro Gramm Kohle. Die Menge Wasser, die pro Quadratcentimeter der Trennungsfläche Luft—Lösung im Falle von verdünnten Elektrolytlösungen adsorbiert wird, ist nach HARKINS und YOUNG³⁾ gleich $3.8 \cdot 10^{-8} \text{ g}$. Nimmt man an, dass dieser Wert auch für die Trennungsfläche Kohle—Lösung gilt, so ergibt sich daraus die Grösse der Kohlenoberfläche zu

$$\frac{0.22}{3.8 \cdot 10^{-8}} = 5.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 570 \text{ cm}^2$$

pro Gramm. Zwei ganz verschiedene Rechnungsmethoden ergeben also für die Grösse der Kohlenoberfläche recht naheliegende Werte. Man könnte geneigt sein, der hier entwickelten „elektrochemischen“ Theorie eine rein „chemische“ Erklärung gegenüberzustellen. In diesem Falle müsste man annehmen, dass die sich an der Kohlenoberfläche bildenden Kohlenoxyde C_xO basische Eigenschaften haben und dass sich in Gegenwart von Pt basischere Oxyde bilden, als in dessen Abwesenheit. Weiterhin müsste man annehmen, dass sich in Gegenwart von Wasserstoff an der Oberfläche ein Hydrid C_xH mit sauren Eigenschaften bilden kann. Wir glauben, dass unsere Theorie, ohne von solchen unbegründeten Annahmen Gebrauch zu machen, einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Erscheinungen gewährt.

In einem anderen Falle muss man aber wohl zu einer „chemischen“ Erklärung greifen. Bekanntlich adsorbiert Zuckerkohle, die bei niedrigerer Temperatur (700°) aktiviert wurde, beträchtliche Mengen Alkalien. FRUMKIN und DONDE versuchten diese Erscheinung durch den hohen Gehalt dieser „gewöhnlichen“ Kohle an Wasserstoff zu erklären,

¹⁾ Kapazität einer negativ geladenen Hg -Oberfläche, vgl. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. 103, 64. 1922. ²⁾ MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1274. 1925. ³⁾ HARKINS und YOUNG, Coll. Symp. Mon. 5, 39. 1928.

nahmen mit anderen Worten an, dass diese Erscheinung von derselben Art wie die Adsorption von Alkali durch die mit H_2 gesättigte platierte Kohle ist. Es folgt aber wohl aus den unterdessen veröffentlichten Versuchen von KOLTHOFF und MILLER¹⁾, dass diese Eigenschaft der bei niedriger Temperatur aktivierten Zuckerkohle auf einem Gehalte an sauren Produkten, die von der unvollständigen Verkohlung der organischen Substanz herrühren, beruht. Auch das elektrokinetische Verhalten von „gewöhnlicher“ Zuckerkohle²⁾ scheint durch die Anwesenheit dieser sauren Produkte bestimmt zu sein.

Zusammenfassung.

1. Bei hoher Temperatur aktivierte aschefreie Zuckerkohle verhält sich in wässrigen Lösungen wie eine Gaselektrode; die Adsorption von starken Elektrolyten durch eine Kohle dieser Art ist als ein Resultat der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Trennungsfläche Kohle—Lösung zu betrachten, wobei das Zeichen der Ladung der Kohlenoberfläche durch die Natur ihrer Gasbeladung bestimmt wird.

2. In Gegenwart von Luft sendet aktivierte Kohle OH' -Ionen in die Lösung, ladet sich positiv auf und zieht Anionen an; mit anderen Worten ist die Ausbildung der Doppelschicht in diesem Falle mit einer Adsorption von Säure verbunden. Die adsorbierte Menge Säure wächst bei Einführung von Spuren von Pt in die Kohle stark an, was auf eine Erhöhung des Sauerstoffpotentials der Kohle hindeutet.

3. Kohle, die eine gewisse Menge von Pt enthält, sendet in Gegenwart von H_2 Wasserstoffionen in die Lösung, ladet sich dabei negativ auf und zieht Kationen an; die Ausbildung der Doppelschicht ist also in diesem Falle mit einer Adsorption von Alkali verbunden, während die Adsorption von Säure auf Null heruntergeht. Enthält aber die Kohle kein Pt , so wird ihre Sauerstoffbeladung vom Wasserstoff nur teilweise entfernt; die Adsorption von Säure an Pt -freier Kohle wird kleiner, wenn der Adsorptionsversuch in H_2 ausgeführt wird, geht aber nicht auf Null herunter. Alkali wird von Pt -freier Kohle unter diesen Bedingungen nicht adsorbiert.

1) KOLTHOFF und MILLER, J. physic. Chem. **31**, 1197. 1927. 2) Vgl. OGAWA, loc. cit., auch RIDEAL und WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **24**, 530. 1928.