

AKTIVIERTE ADSORPTION VON GASEN AN KOHLE.

Von R. Burstein, P. Lewin und S. Petrow.

(Eingegangen am 21. April 1933.)

In früheren Arbeiten dieses Laboratoriums wurde während einiger Jahre die Frage über den Einfluss eines Platingehaltes der aktivierten Kohle auf die Adsorption von Elektrolyten aus wässrigen Lösungen untersucht. Diese Arbeiten gaben den Anlass zur Untersuchung des Einflusses eines Platingehaltes der Kohle auf die Adsorption von Gasen. Als Adsorbenten dienten aschefreie Zuckerkohle und dieselbe Kohle mit einem Gehalt von 0,2⁰/₁₀ Pt. Eine Reihe von Versuchen über die Adsorption von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Äthylen und Äthan an beiden Kohlen wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde die Kinetik der Adsorption untersucht. Die benutzte Anordnung bestand aus einem Quarzkolben mit der betreffenden Kohle, welcher mit Hilfe eines Systems von Hähnen ausgepumpt und mit dem entsprechenden Gas gefüllt werden konnte. Bei den Versuchen mit Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff wurde die Kohle während einiger Stunden bei 900° entgast und mehrmals mit dem betreffenden Gas bei derselben Temperatur bearbeitet, wonach man wieder zur Entgasung schritt, die 24 Stunden dauerte. Über die Entgasung der Kohle bei den Versuchen mit Äthylen und Äthan siehe weiter unten. Bei allen Versuchen benutzten wir 10 gr Kohle.

Adsorption von Wasserstoff. Die Adsorption von Wasserstoff wurde im Temperaturgebiet von -183° bis $+1000^{\circ}$ C untersucht. Bei Temperaturen von -183° bis etwa 0° beobachtet man eine Van-der-Waalsche Adsorption. Das Adsorptionsgleichgewicht bei diesen Temperaturen stellt sich an beiden Kohlen während einiger Minuten ein, und die Menge des adsorbierten Wasserstoffs fällt mit steigender Temperatur. Tab. 1 enthält die gefundenen Resultate. Bei 100° stellt

sich das Adsorptionsgleichgewicht auch während einiger Minuten ein, obwohl bei dieser Temperatur die Adsorption schon etwa ansteigt. t° ist Temperatur, $A_1 - A$ Differenz zwischen den Mengen von adsorbiertem H_2 im Falle von platinierter und nichtplatinierter Kohle, P Enddruck.

Tabelle 1. Kohle „B“.

0,00% Pt			0,20% Pt		
$t^\circ C$	A (cm ³) ¹	P (mm)	A_1 (cm ³)	P (mm)	$A_1 - A$
— 183	48,4	0,81	48,44	0,81	
— 80	0,126	1,00	0,205	1,04	0,079
+ 20	0,054	1,254	0,138	1,254	0,084
+ 100	0,105	1,277	0,181	1,322	0,076

Aus diesen Daten und auch aus Fig. 1, welche die Ergebnisse für eine andere Kohle darstellt, ergibt sich, dass die adsorbierte H_2 -Menge grösser ist im Falle der platinierter Kohle als im Falle der nicht platinierter. Die Differenz der adsorbierten Wasserstoffmengen bleibt konstant im Temperaturintervall von — 80 bis + 100° und ist unabhängig vom Druck, wenigstens wenn der letztere 0,2 mm übersteigt (siehe Tab. 2). Bei niedrigeren Temperaturen konnte kein deutlicher Unterschied im Adsorptionsvermögen festgestellt werden, weil die adsorbierten Mengen sehr gross waren und die Messgenauigkeit nicht ausreichte um die relativ kleinen Effekte zu erfassen.

Aus Fig. 1 ist die Kinetik der Wasserstoffadsorption bei 25° ersichtlich. Die obere Kurve entspricht der Adsorption an

Tabelle 2. Kohle „A“.

P (mm)	A (cm ³)	A_1 (cm ³)	$A_1 - A$
0,23	0,0067	0,069	0,062
2,19	0,059	0,125	0,066

¹ Die adsorbierten Mengen in dieser Tabelle, so wie in allen folgenden, welche sich auf die Adsorption von H_2 und CO beziehen, geben die Gasmenge in cm³ bei 0° und 760 mm, welche von 10 gr Kohle adsorbiert wird.

platinierter Kohle. Die untere ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Adsorption an nichtplatinierter Kohle.

Die punktierte Kurve zeigt die Desorption an platinierter und nichtplatinierter Kohle.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass der Unterschied in den Wasserstoffmengen, welche bei diesen Temperaturen an platinierter und nicht plati-

nierter Kohle adsorbiert werden, durch eine Adsorption von Wasserstoff an Platin erklärt werden kann. Nimmt man an, dass das Platin auf der Kohlenoberfläche in atomarer Verteilung auftritt, so kämen auf jedes Wasserstoffatom etwa 15 Platinatome.

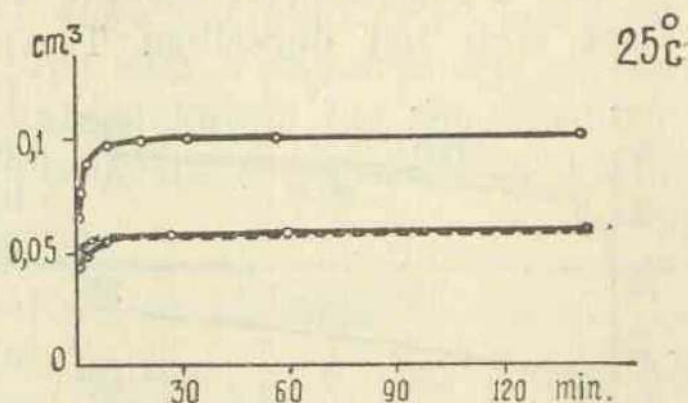


Fig. 1.

Dies ist wahrscheinlich so zu deuten, dass in Wirklichkeit ein Teil des Platins oder die gesamte Menge sich auf der Kohlenoberfläche in Form von kleinen Kristallen befindet. Schon bei relativ kleinen Wasserstoffdrucken wird offenbar eine Sättigung des Platins erreicht und daher ändert sich bei steigendem Druck die am Platin adsorbierte Wasserstoffmenge nicht.

Nimmt man an, dass jedes Platinatom, welches auf der Oberfläche eines Platinkristalls sitzt, ein Wasserstoffatom bindet, so folgt aus diesen Daten, dass in der Kante eines Kristalles 45 Platinatome sitzen müssen und dass die Gesamtoberfläche des Platins pro gr Kohle bei diesem Pt-Gehalte $0,03 \text{ m}^2$ beträgt (s. Anm. bei d. Korr.). Ähnliche Versuche wurden auch bei anderen Pt-Konzentrationen angestellt und zeigten, dass die vom Pt gebundene Wasserstoffmenge dem Pt-Gehalte proportional ist, wie dieses aus der Tab. 3 ersichtlich ist.

Tabelle 3.

$\text{o}/\text{o Pt}$	$A_1 \text{ (cm}^3\text{)}$	$A \text{ (cm}^3\text{)}$	$A_1 - A$
0		0,054	
0,02	0,063		0,009
0,2	0,138		0,084
1,0	0,46		0,406

Die Unabhängigkeit der Grösse $A_1 - A$ von Druck und Temperatur deutet mit Bestimmtheit darauf, dass es sich hier um eine Adsorptionserscheinung und nicht um eine Lösung von H_2 in Platin handelt. Auch müssten in letzterem Falle die aufgenommenen H_2 -Mengen um eine oder zwei Zehnerpotenzen kleiner sein.

Der an aschefreier Kohle bei 20° adsorbierte Wasserstoff lässt sich bei derselben Temperatur vollständig abpumpen.

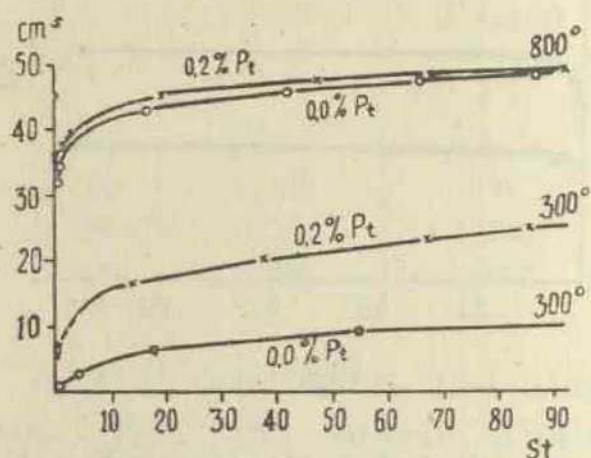


Fig. 2.

Im Falle von platinierter Kohle gelingt bei 20° nur eine Desorption desjenigen Wasserstoffs, welcher an der Kohlenoberfläche adsorbiert ist. Der am Platin adsorbierte Wasserstoff lässt sich bei dieser Temperatur nicht entfernen. Auf Fig. 1 stellt die punktierte Kurve gleichzeitig die Kinetik der Desorption des Wasser-

stoffs an platinierter und nichtplatinierter Kohle dar. Im Falle von platinierter Kohle erhält man bei der Adsorption von H_2 reproduzierbare Resultate nur bei guter Entgasung und beim Einschalten einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle. Beim Berühren mit Dämpfen des benutzten Schmiermittels wird nämlich das Platin vergiftet und es verschwindet der Unterschied in der Adsorption von Wasserstoff an platinierter und nichtplatinierter Kohle:

$$P = 0,23 \text{ mm}$$

	Nichtplatinierter Kohle	Platinierter Kohle	Vergiftet.
Adsorption in cm^3	0,0067	0,069	0,0067

Aus den Arbeiten von Kingman¹ und unseren eigenen² ist es bekannt, dass an reiner Kohle bei etwa 300° die sogenannte aktivierte Adsorption von Wasserstoff eine beträchtliche Geschwindigkeit erreicht. Im Temperaturintervall von

¹ Trans. Farad. Soc. 28, 269, 1932.

² Trans. Farad. Soc. 28, 279, 1932.

300°-800° nimmt die adsorbierte Gasmenge stark zu. Fig. 2 und Tab. 4 enthalten die Resultate, welche sich auf die Kinetik der Wasserstoffadsorption bei 300° beziehen.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, unterscheidet sich für beide Kohlen die Kinetik der Wasserstoffadsorption sehr stark von der Kinetik der Wasserstoffadsorption bei niedrigeren Temperaturen. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich bei 300° ausserordentlich langsam ein. Bei den Versuchen mit nicht-platinierter Kohle, welche in einigen Fällen bis 300 Stunden dauerten, konnte noch kein Gleichgewicht erreicht werden.

Tabelle 4.

0,2% Pt, 300°			0% Pt, 300°		
<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>A</i> ₁ (cm ³)	<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>A</i> (cm ³)
0	49,3	0	0	47,3	0
1	48	0,54	3	44,9	0,51
3	47	0,98	5	44,7	0,85
5	46,1	1,37	15	43,8	1,36
8	45,9	1,45	35	43	1,59
15	44,8	1,93	60	42,8	1,77
25	43,7	2,41	2 St. 10	42,1	2,06
40	42,6	2,88	3 „ 55	41,2	2,43
65	40,6	3,74	5 „	40,8	2,6
1 St. 45	39,0	4,43	10 „ 30	38,2	3,68
2 „ 40	38,0	4,86	15 „ 30	37,0	4,77
6 „ 10	34,4	6,42	34 „	35,8	4,88
22 „	30,3	8,19	58 „	33,5	5,62
45 „	26,7	10,05	65 „	33,2	5,75
70 „	21,9	11,82			

Aus diesen Messungen ist es ersichtlich, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs an platinierter Kohle grösser ist, als an nichtplatinierter. Der Unterschied in den adsorbierten Wasserstoffmengen ist zu Beginn der Adsorption (im Laufe der ersten 10 Min.) relativ gering, wird aber mit der Zeit sehr beträchtlich; besonders deutlich sieht man dies bei den Versuchen unter kleinen Drucken. Auf Fig. 3 und 4 sind die Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs an platinierter und nichtplatinierter Kohle dargestellt, wobei Fig. 3 die

adsorbierten Mengen nach 10 Min. und Fig. 4 nach 40 St. enthält. Wie ersichtlich, unterscheiden sich die nach 10 Min. adsorbierten Mengen weniger als die nach 40 St. adsorbierten. Diese Erscheinung könnte man dadurch erklären,

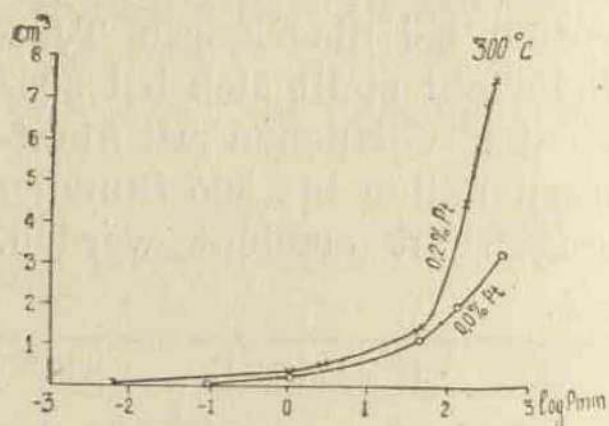


Fig. 3.

dass in der Masse wie die Kohlenoberfläche mit Wasserstoff bedeckt wird, die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorganges an nichtplatinierter Kohle sich stärker verlangsamt, als an platinierter, da die aktiven Zentren der ersteren schneller ausgeschaltet werden.

Vergleicht man die nach gleichen Zeitintervallen adsor-

bierten Mengen in den Versuchen mit verschiedenen Anfangsdrucken, so sieht man, dass die adsorbierten Wasserstoffmengen bei 300° ungefähr proportional der Quadratwurzel aus dem Druck im Moment der Adsorptionsmessung wachsen. Die Grösse $A/\sqrt{P}$ bleibt nahezu konstant während des ganzen Adsorptionsvorganges bei Drucken zwischen 1 mm und 300 mm, wobei besonders übereinstimmende Resultate nach grösseren Zeitintervallen erhalten werden. Das Quadratwurzelgesetz führt uns zur Annahme, dass dem Vorgang der aktivierten Adsorption des Wasserstoffs ein Übergang des Wasserstoffs in die atomare Form zu Grunde liegt. Es muss aber betont werden, dass nach der Theorie eine Proportionalität zwischen A und $\sqrt{P}$ gerade im Anfang der Adsorption zu erwarten wäre, wo der Einfluss der Diffusion sich weniger bemerkbar macht (siehe weiter unten). In Wirklichkeit wird aber die Proportionalität nach vielen Stunden beobachtet, was vom Standpunkt der Theorie nicht ganz verständlich scheint.

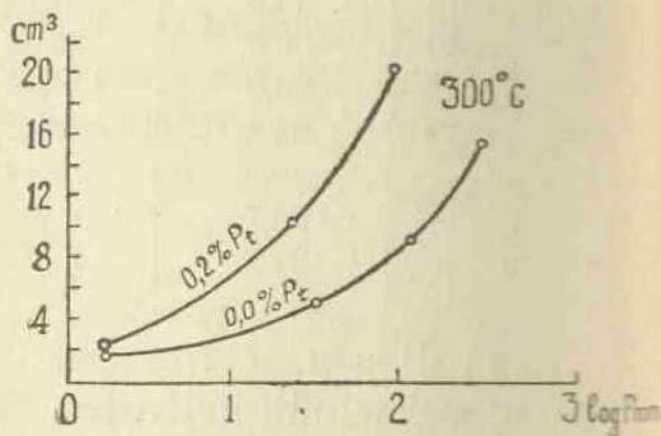


Fig. 4.

Tabelle 5.
Adsorbierte Wasserstoffmengen nach 40 St.

0,20% Pt				0% Pt			
P	$\sqrt{P}$	A_1	$\frac{A_1}{\sqrt{P}}$	P	$\sqrt{P}$	A	$\frac{A}{\sqrt{P}}$
1,35	1,16	2,28	1,96	2,5	1,58	1,53	0,97
26	6,10	10,05	1,99	37	6,08	5,00	0,82
108,3	10,09	19,93	1,97	141	1,19	8,83	0,74
250	15,81	30	1,90	303	17,4	15,2	0,87

Tabelle 6.

Zeit in Min. nach Beginn des Versuches	0,20% Pt		0% Pt	
	P	$\frac{A}{\sqrt{P}}$	P	$\frac{A}{\sqrt{P}}$
10 Min.	5,4	0,22	5,82	0,11
" "	45,7	0,24	44,2	0,18
			330,3	0,19
60 Min.	4,8	0,39	5,3	0,21
	41	0,54	42,8	0,27
	137	0,57	326,5	0,29

Die bei 300° adsorbierte Gasmenge ändert sich ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der Zeit (Tab. 7 und 8). Dieses Ergebnis ist analog den Resultaten von Ward¹ und spricht dafür, dass die geringe Geschwindigkeit des Vorgan-

Tabelle 7.
0,20% Pt

Anfangs- druck (in mm)	T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$	Anfangs- druck (in mm)	T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$
49,3	3	0,056	6,68	4	0,021
	5	0,061		8	0,016
	8	0,051		12	0,015
	15	0,049		35	0,012
	25	0,048		50	0,010
	40	0,045			
	65	0,046			
	105	0,043			

¹ Proc. Roy. Soc. A **133**, 522, 1931.

ges der sogenannten aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Kohle durch die langsame Diffusion von der Oberfläche nach dem Innern der Kohleteilchen oder durch eine Diffusion längs der Oberfläche der Teilchen von aktiven Punkten nach weniger aktiven bedingt wird (s. Anm. bei d. Korr.).

Tabelle 8. 0,0% Pt

Anfangsdruck (in mm)	T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$	Anfangsdruck (in mm)	T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$
47,3	3	0,031	6,6	2	0,012
	5	0,037		4	0,011
	15	0,035		12	0,0078
	35	0,026		18	0,0074
	60	0,022		30	0,0071
	130	0,018		40	0,0068
				70	0,0061

Die Proportionalität der adsorbierten Menge der Quadratwurzel aus der Zeit gilt aber nur im Anfang des Versuches; im weiteren nimmt die Grösse $A/\sqrt{T}$ stark ab. Die bisher für grosse Zeiträume erhaltenen Resultate lassen sich gut durch die folgende empirische Formel darstellen: $K = \frac{A}{\sqrt{P} \sqrt{T}}$.

Die von uns erhaltenen Resultate lassen sich nicht durch die von Kingman¹ für die Kinetik der Wasserstoffadsorption angewandte Gleichung wiederholen. Der Unterschied zwischen den Kingmanschen Versuchen und den unsrigen besteht im folgenden: 1. Kingman benutzte höhere Temperaturen; 2. der Gasdruck fiel bei seinen Versuchen mit der Zeit stark ab, was eine stärkere Verringerung der Adsorptionsgeschwindigkeit im Laufe des Versuches zur Folge hatte. Immerhin ergibt eine Betrachtung der Kingmanschen Daten, dass auch hier in den ersten Minuten die Adsorptionskinetik sich einer angenäherten Proportionalität mit $\sqrt{T}$ nähert. Der bei 300° adsorbierte Wasserstoff wird bei dieser Temperatur fast gar nicht desorbiert. Bei einem Versuch mit nichtplatinierter Kohle wurden nach 34 Stunden 4,88 cm³ adsorbiert; während einer Stunde betrug die Desorption 0,2 cm³ und

¹ Loc. cit.

nach 36 Stunden $0,29\text{cm}^3$. Eine merkliche Desorption des Wasserstoffs beginnt an beiden Kohlepräparaten erst bei 800° . Fig. 2 zeigt die Adsorptionskinetik des Wasserstoffs bei 800° . Bei dieser Temperatur verschwindet der Unterschied in der Adsorptionskinetik zwischen platinierter und nichtplatinierter Kohle, die Gasadsorption verläuft mit merklicher Geschwindigkeit auch in Abwesenheit eines Katalysators. Der bei 800° adsorbierte Wasserstoff lässt sich bei dieser Temperatur vollständig desorbieren. Bei Temperaturen über 800° fällt die Adsorption des Wasserstoffs. Die Adsorptionsisobare des Wasserstoffs hat für beide Kohlen etwa den auf Fig. 5 dargestellten Verlauf.

Im Intervalle zwischen 300° und 800° wurden keine Versuche ausgeführt, da nach den Angaben von Brum und Travers¹ und anderer Verfasser in diesem Temperaturintervall eine Bildung von Methan beobachtet wird. Auch bei 300° ist die Bildung von geringen Methanmengen nicht ausgeschlossen, aber der Unterschied im Verhalten von platinierter und nichtplatinierter Kohle lässt sich keinesfalls auf eine verschiedene Bildungsgeschwindigkeit des Methans zurückführen. Tatsächlich müsste das gebildete Methan sich leicht von der Kohlenoberfläche desorbieren lassen, während in Wirklichkeit die Desorption bei 300° , wie oben erwähnt, an platinierter Kohle ebenso langsam verläuft wie an nichtplatinierter.

Adsorption von Kohlenoxyd. Die Adsorption von Kohlenoxyd an platinierter und nichtplatinierter Kohle verläuft im Gebiet der Van-der-Waalschen Adsorption ganz analog der Adsorption des Wasserstoffs bei niedrigen Tempe-

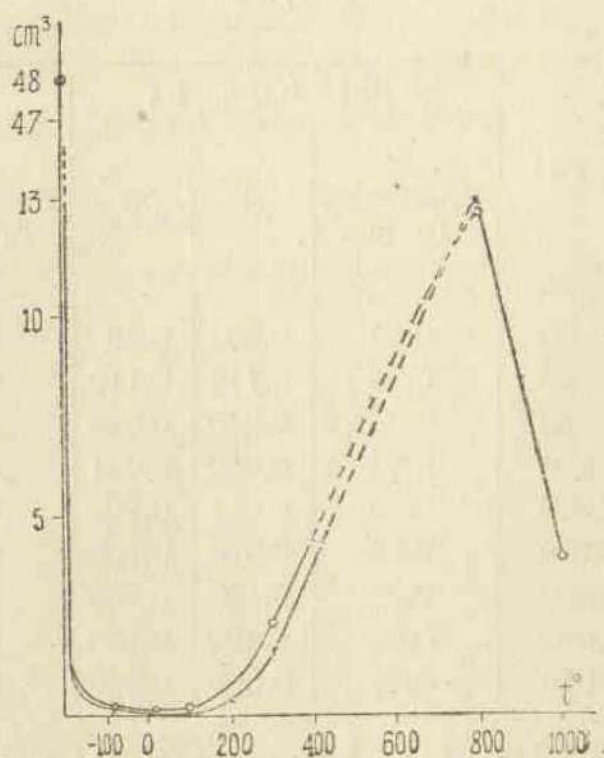


Fig. 5.

¹ Proc. Roy. Soc. A 135, 512, 1932.

raturen. Im Temperaturintervall von 20° bis 400° bleibt die Differenz zwischen den an platinierter und nichtplatinierter Kohle adsorbierten Mengen angenähert konstant. Diese Tatsache lässt sich ebenso wie bei der Adsorption des Wasserstoffs durch eine Adsorption des Gases durch das Platin deuten (Tab. 9).

Tabelle 9.

$t^\circ\text{C}$	Kohle 0,0% Pt			Kohle 0,2% Pt			$A_1 - A$	$a_1 - a$
	P Enddruck in mm	A	a	P Enddruck in mm	A_1	a_1		
—80	0,25	0,26	0,26	0,25	0,28	0,28	0,02	0,02
23	0,25	0,117	0,119	0,25	0,160	0,160	0,043	0,041
230	0,25	0,040	0,048	0,25	0,069	0,084	0,029	0,036
400	0,25	0,029	0,041	0,25	0,054	0,080	0,025	0,040
600	0,25	0,031	0,105	0,25	0,058	0,103	0,027	0,002
700	0,25	0,078	0,190	0,25	0,094	0,195	0,016	0,005
800	0,25	0,195	0,208	0,25	0,190	0,204	—0,005	—0,004
900	0,25	0,190	0,150	0,25	0,112	0,112	—0,038	—0,038
970	0,25	0,099	0,099	0,25	0,058	0,058	—0,041	—0,041

Bei der Adsorption von Kohlenoxyd an Platin werden im Gegensatz zu den Versuchen mit Wasserstoff keine Vergiftungserscheinungen durch die vom benutzten Hahnfett abgegebenen Dämpfe beobachtet.

Der angehähert konstante Unterschied zwischen den an platinierter und nichtplatinierter Kohle adsorbierten Mengen von Kohlenoxyd bleibt auch bei höheren Temperaturen bestehen, falls man die Adsorptionseffekte nach kürzer Zeit vergleicht. Nach längerer Zeit (16 St.) wird kein Unterschied mehr beobachtet. Die Ursache dieses Effektes ist noch nicht geklärt. In der Tab. 9 bedeuten $A_1 - A$ die Differenzen zwischen den adsorbierten Mengen nach 60 Minuten, $a_1 - a$ nach 16 Stunden.

Im Gebiete der aktivierten Adsorption, d. h. bei Temperaturen über 400° wird für die Adsorption des Kohlenoxyds an aktivierter Kohle dieselbe gesetzmässige Abhängigkeit zwischen adsorbierter Menge und Zeit, wie bei Versuchen mit Wasserstoff, beobachtet: die adsorbierte Menge Kohlenoxyd wächst proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. Diese

Gesetzmässigkeit besteht bei nichtplatinierter Kohle auch bei den Temperaturen 600, 700 und 800°. An platinierter Kohle wird keine solche Gesetzmässigkeit beobachtet. Zieht man aber von der gesamten Menge des adsorbierten Gases diejenige ab, die am Platin sitzt, und die aus der Differenz der Endwerte der Adsorption berechnet wird, so erscheint auch für die platierte Kohle dieselbe gesetzmässige Abhängigkeit von der Zeit. Tab. 10 enthält die an nichtplatinierter Kohle bei 600° und 800° erhaltenen Werte von $A/\sqrt{T}$.

Tabelle 10.

800°		600°	
T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$	T (min)	$\frac{A}{\sqrt{T}}$
5	0,032	1,5	0,00048
20	0,030	3	0,00045
30	0,026	5	0,00044
40	0,024	10	0,00038
50	0,023	20	0,00034
60	0,023	30	0,00033
70	0,022	40	0,00033
80	0,021	50	0,00037
		60	0,00036
		80	0,00036
		16 St.	0,00031

Die Abhängigkeit der adsorbierten Kohlenoxydmenge von der Zeit spricht dafür, dass bei diesem Vorgang die Diffusion des Kohlenoxyds in die Kohle oder längs der Kohlenoberfläche eine wesentliche Rolle spielt. Die Bildung von Kohlendioxyd hat dagegen offenbar nur eine geringere Bedeutung, da diese Abhängigkeit auch bei 800°, wo das Gleichgewicht stark nach der Seite der Kohlenoxydbildung verschoben ist, bestehen bleibt. Fig. 6. zeigt die Adsorptionsisobare des Kohlenoxyds an Kohle. Die Ordinaten geben die adsorbierten Mengen nach 16 St. Dass die Bildung von Kohlendioxyd nur einen geringen Einfluss auf den Gang der Isobaren hat, ist auch daraus ersichtlich, dass im Temperaturintervall 20-400° die adsorbierte Kohlenoxydmenge fällt und somit bei Temperaturerhöhung die Gasmenge im Gasraum zunimmt, während

im Falle der Bildung von Kohlendioxyd ein umgekehrter Effekt beobachtet werden müsste. Die Isobare zeigt ein Maximum bei 800° .

Aus diesen Versuchen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd ersieht man, dass das Verhalten der platinieren Kohle den

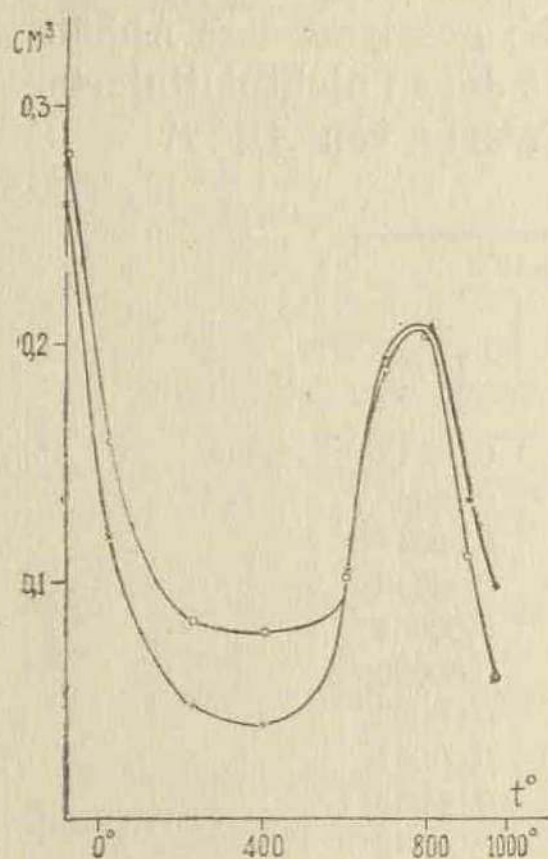


Fig. 6.

Obere Kurve bezieht sich auf platinierete Kohle, untere Kurve auf nichtplatinierete.

genannten Gasen gegenüber sich stark von dem Verhalten platinierter Kohle in wässerigen Lösungen unterscheidet: während in wässerigen Lösungen das eingeführte Platin die Eigenschaften der gesamten Kohlenoberfläche stark verändert, verbreitet sich im Falle von trockener Kohle bei niedrigen Temperaturen die Wirkung des Platins gar nicht auf die von Platin nicht bedeckten Teile der Oberfläche und das ganze Verhalten der Kohle ergibt sich additiv aus dem Verhalten der Platinzentren und der übrigen Oberfläche. Erst bei höheren Temperaturen wird die Wanderung des adsorbierten Wasserstoffs von den Platinzentren zur übrigen Kohlenoberfläche beobachtbar.

Daraus kann man schliessen, dass die Wirkung des Platins in wässerigen Lösungen auf einer elektrochemischen Umladung der Kohlenoberfläche durch die Platinzentren beruht, welche in Abwesenheit eines Lösungsmittels unmöglich ist.

Adsorption von Äthylen und Äthan. Bei diesen Versuchen wurde die Reinigung der Kohlenoberfläche auf folgende Weise vorgenommen: die Kohle wurde während 24 Stunden bei 900° entgast, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Äthylen bzw. Äthan ausgespült. Nach fünfmaligem Ausspülen, wobei die Kohle dazwischen jedesmal

bei 900° entgast wurde, schritt man zu den Messungen. Bei diesen Versuchen wurde sowohl mit Äthylen, wie mit Äthan eine geringe Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichts an platinierter Kohle im Vergleich zu der nichtplatinierter Kohle beobachtet. Die Endwerte der Adsorption waren dagegen an beiden Kohlen identisch (Tab. 11).

Tabelle 11.

Adsorption von Äthylen.

0 ⁰ / ₀ Pt		0,2 ⁰ / ₀ Pt		0 ⁰ / ₀ Pt		0,2 ⁰ / ₀ Pt	
<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)
0	272,0	0	272,0	6	139,7	8	130,5
0,5	163,0	0,5	153,0	9	135,8	12	129,4
1	156,5	1	143,0	12	133,6	26	127,5
2	150,5	2	137,0	18	132,0	2 St.	127,0
3	145,8	3	135,0	1 St.	128,0		
4	142,2	4	133,5				

Tabelle 12.

Adsorption von Äthan.

0 ⁰ / ₀ Pt		0,2 ⁰ / ₀ Pt	
<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)	<i>T</i> (min)	<i>P</i> (mm)
0	272	0	272
0,5	145,5	0,5	135,5
1	139	1	124
2	130	2	114
3	123,92	3	110,5
4	120,2	4	108,5
7	112	10	105
12	105,8	16	103,6
20	103,8	30	101,9
28	102,2	45	101,2
2 St.	100,6	2 St. 30 min	99

Die Ursache dieser geringen Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist noch nicht ganz klar; immerhin spricht die Tatsache, dass die erwähnte Änderung der Adsorptionsgeschwindigkeit bei Äthylen und Äthan im gleichen Masse

auftritt, dafür, dass dieser Effekt nicht auf einer Wirkung von Hauptvalenzkräften beruht. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, dass das Platin die Abführung der überschüssigen Energie der Moleküle nach ihrer Adsorption beschleunigt.

• Adsorption von Stickstoff. An platinierter sowie an nichtplatinierter Kohle wird hier nur eine Van-der-Waals'sche Adsorption beobachtet. Stickstoff wird an beiden Kohlen in gleichen Mengen und mit gleicher Geschwindigkeit adsorbiert und bei Zunahme der Temperatur fällt die Adsorption des Stickstoffs.

Zusammenfassung.

Bei Temperaturen von -183° bis $+100^{\circ}$ zeigt Platin keine katalytische Wirkung auf die Adsorption von Wasserstoff an Kohle. Der Unterschied zwischen der Adsorption an platinierter und nichtplatinierter Kohle wird bei diesen Temperaturen durch die Adsorption des Wasserstoffs am Platin bedingt und ist dem Platingehalte proportional. Nimmt man an, dass jedes Atom Pt, welches auf der Oberfläche eines Pt-Kristalls sitzt, ein Atom Wasserstoff bindet, so muss die Oberfläche des Platins in der Kohle bei einem Platingehalte von $0,20\%$ $0,03 \text{ m}^2$ pro gr Kohle betragen.

Bei Temperaturen zwischen 300° und 800° nimmt die an der Kohle adsorbierte Wasserstoffmenge mit der Temperatur zu; die Adsorptionsgeschwindigkeit an platinierter Kohle ist bei 300° grösser als an nichtplatinierter. Die bei 300° adsorbierte Wasserstoffmenge wächst im Laufe der ersten Minuten proportional der Quadratwurzel aus der Zeit und zeigt bei verschiedenen Versuchen nach gleichen Zeiträumen eine Proportionalität mit der Quadratwurzel aus dem Enddruck.

Die beobachtete Abhängigkeit der adsorbierten Wasserstoffmenge vom Druck und von der Zeit macht folgenden Mechanismus des Prozesses wahrscheinlich: der adsorbierte Wasserstoff dissoziiert an gewissen Stellen der Kohlenoberfläche, bzw. an den Platinzentren in Atome und die gebildeten Wasserstoffatome diffundieren langsam längs der Kohlenoberfläche.¹

¹ Vgl. Anmerkung bei der Korrektur.

Der bei 300° adsorbierte Wasserstoff lässt sich bei dieser Temperatur nicht desorbieren. Bei 800° verschwindet der Unterschied zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs an platinierter und nichtplatinierter Kohle.

Die Adsorption von Kohlenoxyd ist grösser an platinierter Kohle als an nichtplatinierter. Der Unterschied wird durch die Adsorption des Gases am Platin bedingt. Im Temperaturintervall $400-800^{\circ}$ nehmen die adsorbierten CO-Mengen ab. Die adsorbierte Kohlenoxydmenge wächst zu Beginn des Versuches proportional mit der Quadratwurzel aus der Zeit.

Bei der Adsorption von Äthylen und Äthan wird eine geringe Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichtes durch das Platin beobachtet.

Bei der Adsorption von Stickstoff konnte kein Einfluss des Platins festgestellt werden.

Professor Frumkin sprechen wir unseren besten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise während ihrer Ausführung.

Anmerkungen bei der Korrektur.

1. (Zur S. 199.) Die Kantenlänge ist also $\text{ca. } 2 \cdot 10^{-6}$ cm gleich. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten einer röntgenographischen Aufnahme, welche von Prof. Konobjewsky freundlichst ausgeführt wurde. Es ergab sich, dass die lineare Dimensionen der Platinkristalle nicht unter $1 \cdot 10^{-6}$ liegen können. Wir benutzen diese Gelegenheit, um Prof. Konobjewsky unseren besten Dank auszusprechen.

2. (Zur S. 204.) Die Versuche über das Adsorptionsverhalten von Kohle, die eine gewisse Menge H_2 aufgenommen hat, wässerigen Lösungen gegenüber¹ haben gezeigt, dass eine merkliche Diffusion in das Innere der Teilchen nicht stattfinden kann, so dass es sich um eine Diffusion längs der Oberfläche handeln muss.

Karpow Institut für physikalische Chemie.
Abteilung für Oberflächenerscheinungen.

¹ J. Am. Ch. Soc., Juli 1933.