

Über aktive Kohle.

Auf der Innsbrucker Naturforscherversammlung in der
Abteilung für angewandte Chemie vorgetragen

VON WERNER MECKLENBURG, Aussig a. E.

(Eingeg. 15./10. 1924.)

Im folgenden soll eine kurze Übersicht über ein Gebiet wissenschaftlich-technischer Arbeit gegeben werden, das in den letzten Jahren für sehr verschiedene Zweige der angewandten Wissenschaft von Bedeutung geworden ist, das Gebiet der aktiven Kohle. Der Sammelbegriff „aktive Kohle“ ist neu. Einzelne Glieder aus der Gruppe der aktiven Kohlen aber sind nicht nur bereits seit langem bekannt, sondern auch schon mehr als 100 Jahre in technischer Verwendung. Bereits im Jahre 1785 hat L o w i t z gefunden, daß man zur Entfärbung von Flüssigkeiten in vielen Fällen gepulverte Holzkohle verwenden kann, und etwa seit dem Jahre 1820 ist die zur Entfärbung der Klären dienende Knochenkohle in der Zuckerindustrie in ständigem Gebrauch. Die Fähigkeit der stückigen Holzkohle, Gase und Dämpfe der verschiedensten Art in sich zu kondensieren, ist schon im Jahre 1814 vom Grafen d e S a u s s u r e einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden, und welche Rolle die aktive Kohle während des großen Krieges als Hauptfüllstoff der gegen Giftgase aller Art schützenden Gasmasken gespielt hat, dürfte wohl allgemein bekannt sein.

Bereits die im vorhergehenden kurz angeführten Beispiele weisen auf die charakteristischen Eigenschaften der aktiven Kohlen hin. Aktive Kohlen sind kohlenstoffreiche Stoffe, die geeignet sind, je nach den Umständen aus Flüssigkeiten Farb- oder Geschmacksstoffe herauszuziehen, Gase und Dämpfe in sich aufzunehmen usw. Ihre Herstellung geschieht nach im einzelnen sehr verschiedenen Verfahren, die sich in zwei Hauptgruppen einteilen lassen. Bei der ersten Gruppe von Verfahren wird zunächst irgendein kohlenstoffhaltiges Material verkohlt und die so erhaltene Kohle, die in der Regel nur eine geringe oder überhaupt keine Aktivität besitzt, dann durch Behandlung mit geeigneten Chemikalien aktiviert. Das wichtigste Beispiel sind die Wasserdampfkohlen, die durch Erhitzen von Holzkohle mit Wasserdampf auf Temperaturen von etwa 1000°, und die Alkalikohlen, die durch Erhitzen von Holzkohle mit Alkalicarbonat auf etwa die gleiche Temperatur erhalten werden. Bei der zweiten Gruppe von Herstellungsverfahren wird der Verkohlungs- und der Aktivierungsprozeß, indem man die Verkohlung des kohlenstoffhaltigen Materials bei Anwesenheit aktivierend wirkender Stoffe vornimmt, in einen Prozeß zusammengezogen. So wird Alkalikohle z. B. auch in der Weise hergestellt, daß man Holz mit Alkalicarbonatlösung imprägniert und das imprägnierte Material nun unmittelbar auf hohe Temperatur — auch wieder etwa 1000° — erhitzt. Diese hohe Temperatur ist indessen keineswegs absolut notwendig: Eine der bekanntesten Entfärbungskohlen, das Carboraffin, wird erzeugt, indem man mit einer konzentrierten wässrigen Chlorzinklösung imprägniertes Holz bei etwa 500° verkohlt. Kurz, die Verfahren, die zur Herstellung aktiver Kohlen führen, sind sehr verschieden, und demgemäß erhält man auch Kohlen nicht nur von sehr verschiedener Qualität, sondern auch von ganz verschiedenem Charakter. In der Tat hat sich, je länger je mehr herausgestellt, daß es zwar sehr leicht ist, organisches Material irgendwelcher

Art zu verkohlen, daß es aber sehr schwer ist, eine wirklich brauchbare Kohle von hoher Aktivität zu erzeugen. Die Herstellung aktiver Kohlen im großen erfordert ganz außerordentlich viel Erfahrung, sie ist einer der am schwersten durchzuführenden technischen Prozesse, die ich kenne.

Die Einteilung der aktiven Kohlen wird am besten nach ihrem Verwendungszweck vorgenommen, und zwar empfiehlt es sich, folgende Gruppen zu unterscheiden:

1. die Entfärbungskohlen,
2. die medizinischen Kohlen,
3. die Kondensationskohlen,
4. die Kontaktkohlen und
5. die Gasmaskenkohlen.

Im folgenden werden diese Gruppen etwas näher gekennzeichnet werden, jedoch seien zuvor einige Worte über die Anwendungsform der aktiven Kohle gestattet.

Die Anwendung der aktiven Kohle kann je nach den besonderen Verhältnissen in zweifacher Weise vorgenommen werden, die hier am Beispiele einer zu entfärbenden Flüssigkeit skizziert seien. Entweder mischt man die Kohle mit der Flüssigkeit, rührt gut durch und trennt nach genügend langer Einwirkungsdauer Kohle und Flüssigkeit durch Dekantation und Filtration, oder man baut aus der Kohle ein Filter auf und läßt die Flüssigkeit langsam durch das gebildete Filter laufen. Beide Verfahren werden in der Praxis angewendet, jedoch ist das zweite Verfahren wohl das — besonders im großen — heute häufiger benutzte.

Nun zu einer kurzen Besprechung der verschiedenen Anwendungsgebiete der aktiven Kohle:

Die Entfärbungskohlen haben in der Praxis eine noch immer steigende Bedeutung gewonnen, und es ist daher die Zahl der Entfärbungskohlen, die von den verschiedenen Seiten auf den Markt gebracht werden, schon jetzt außerordentlich groß und wächst von Tag zu Tag. Um hier einige Beispiele anzuführen, so sei zunächst die Entfärbung der Zuckerklären erwähnt. Daß die Zuckerklären bereits seit vielen Jahrzehnten mittels aktiver Kohle, nämlich gekörnter Knochenkohle, entfärbt werden, ist schon weiter oben erwähnt worden und darf hier als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Neuerdings wird nun die Knochenkohle mehr und mehr von den modernen Entfärbungskohlen verdrängt, die sich von der Knochenkohle durch ihr großes, außerordentlich viel stärkeres Entfärbungsvermögen unterscheiden. Der Fortschritt, der mit der Verwendung der modernen Entfärbungskohlen gegenüber der alten Knochenkohle verbunden ist, scheint mir vor allem in folgendem zu liegen: Die Knochenkohle muß, da sie im Verhältnis zu ihrem Preis ein nur geringes Entfärbungsvermögen hat, wenn sie nicht zu teuer werden soll, nach der Verwendung gründlich gereinigt oder „regeneriert“ und dann von neuem benutzt werden, und die Regeneration der Knochenkohle ist ein lästiger und umständlicher Prozeß, der für die Zuckerraffinerien eine wesentliche Belastung bedeutet. Die besten der modernen Entfärbungskohlen aber sind, im Verhältnis zu ihrem Preis betrachtet, so außerordentlich wirksam, daß sie nach der Verwendung nicht regeneriert zu werden brauchen, sondern auf die Halde gefahren werden können. Mit der Einführung der modernen Entfärbungskohlen fällt also für die Zuckerraffinerien der ganze Nebenkomples der Arbeiten, die die Re-

generierung des Spodiums verlangt, weg. Daß außerdem die Anlagen, die zur Entfärbung der Zuckerklären dienen, bei Verwendung der neuen Entfärbungskohlen viel einfacher und infolgedessen viel billiger sind, als die Spodiumhäuser der Zuckerraffinerien, sei nur nebenbei bemerkt.

Ein weiteres wichtiges Arbeitsgebiet findet die Entfärbungskohle bei der Behandlung der Weine. Es ist bekannt, daß die mißfarbigen Schillerweine und ebenso alle Weine, die für die Herstellung von Champagner dienen sollen, mittels aktiver Kohle entfärbt werden. Nun ist es aber außerordentlich wichtig, welche Kohle man für den gedachten Zweck verwendet. Bei den Schillerweinen, die gleichzeitig einen gelben und einen roten Farbstoff enthalten, soll durch Entfärbung der rote Farbstoff weggeschafft werden, der gelbe Farbstoff aber soll dem Weine erhalten bleiben. Dieser Anforderung entsprechen nur ganz außerordentlich wenige Kohlen. Die große Mehrzahl der Kohlen nimmt den roten und den gelben Farbstoff annähernd in gleichem Maße aus dem Wein heraus, so daß die Farbnüance bis zu fast vollständiger Entfärbung immer ein Gemisch aus Rötlich und Gelb ist. Nur einige wenige Kohlen haben die merkwürdige Eigenschaft, daß sie aus dem Wein den roten Farbstoff vollständig herausnehmen und den gelben Farbstoff praktisch vollständig darin lassen. Bei Anwendung der gewöhnlichen Kohlen muß man also den Wein nach der Entfärbung wieder gelb färben, z. B. durch Karamelzusatz, während man bei den richtigen Kohlen den Wein ohne künstliche Färbung in den Handel bringen kann. Die Wahl der richtigen Kohle ist also für den Kellermeister eine sehr wesentliche und wichtige Aufgabe.

Was die medizinischen Kohlen anbelangt, so dienen sie vor allen Dingen zur Behebung von leichten und schweren Darmstörungen. Ihre Wirkung wird meist durch die sogenannte Methylenblauprobe bewertet, d. h. man schüttelt eine bestimmte Menge der Kohle mit einer bestimmten wässrigen Lösung des blauen Farbstoffes und beurteilt die von der Kohle bewirkte Entfärbung der Flüssigkeit. Dieses Prüfungsverfahren ist jedoch nur von beschränktem Werte, weil es zwar ganz unbrauchbare Kohlen von brauchbaren Kohlen rein qualitativ zu unterscheiden gestattet, eine sichere Unterlage zur Bewertung der verschiedenen brauchbaren Kohlen aber nicht bietet.

Die Kondensationskohlen sind heute vielleicht die wichtigsten Kohlen. Zum Unterschied von den Entfärbungs- und den medizinischen Kohlen bestehen sie in der Regel oder immer aus verhältnismäßig grobem Material. Dies ist darum möglich, weil die Gase und Dämpfe, die von der Kohle aufgenommen werden sollen, auch in das Innere der Kohlen verhältnismäßig gut eindringen, was, wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, erfahrungsgemäß viel weniger leicht geht. Die Kondensationskohlen werden in der Technik vor allem dazu verwendet, geringe Mengen von wertvollen Dämpfen, die in der Luft enthalten sind, wie Alkohol, Äther, Benzin u. dgl., aufzufangen, und zwar hat sich hier die wichtige Tatsache ergeben, daß Kondensationskohlen der Luft Dämpfe selbst dann noch zu entziehen vermögen, wenn wegen zu geringer Konzentration der zu absorbierenden Dämpfe in der Luft eine Absorption durch flüssige Lösungsmittel praktisch nicht mehr durchführbar ist. Nun handelt es sich aber in der Mehrzahl der Fälle gar nicht um die Aufgabe, die Luft von den Dämpfen zu befreien — das ist nur der Fall bei übelriechenden oder schädlichen Dämpfen — in der Mehrzahl der Fälle kommt es vielmehr auf die Wiedergewinnung der Dämpfe an. Die

Aufgabe ist also nicht durch die Kondensation des Dampfes erledigt, der Dampf muß vielmehr aus der Kohle wieder herausgeholt werden. Dies kann in verschiedener Weise geschehen. Führt man z. B. etwas Alkohol enthaltende Luft über aktive Kohle, so kondensiert sich der Alkoholdampf in der Kohle, und wenn jetzt die mit Alkohol beladene Kohle unter Luftabschluß erhitzt wird, so destilliert der Alkohol aus der Kohle heraus und kann in üblicher Weise zu flüssigem Alkohol kondensiert werden. In anderen Fällen, besonders solchen, in denen es sich um Flüssigkeiten handelt, die mit Wasser nicht mischbar sind, behandelt man die Kohle mit überhitztem Wasserdampf: Der überhitzte Wasserdampf spült die in der Kohle kondensierten Dämpfe, z. B. die Dämpfe von Benzin oder Benzol, aus der Kohle heraus. Diese Dämpfe und der Wasserdampf werden gemeinschaftlich kondensiert, und die gebildeten Flüssigkeiten lassen sich, da sie sich nicht miteinander mischen, ohne jede Schwierigkeit voneinander trennen. Das hier skizzierte Gebiet hat eine ganz gewaltige technische Bedeutung, und es wird nicht mehr lange dauern, so wird eine jede Fabrik, die mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln arbeitet, ihre Abdämpfe durch eine Kohlekondensationsanlage schicken, um die in der Abluft enthaltenen Lösungsmitteldämpfe zurückzugewinnen. Die Ersparnisse, die auf diese Weise gemacht werden, fallen praktisch sehr ins Gewicht.

Eine besonders interessante Art der aktiven Kohlen sind die Kontaktkohlen. Bisher war immer von der für die Mehrzahl der Fälle auch zutreffenden Voraussetzung ausgegangen worden, daß die von den aktiven Kohlen aufgenommenen Stoffe eine besondere chemische Änderung nicht erfahren. Dieser Fall stellt aber keineswegs die einzige Möglichkeit dar, denn es können einerseits zwischen dem betreffenden Stoffe und der Kohle, oder, wenn von der Kohle gleichzeitig mehrere Stoffe aufgenommen werden, zwischen diesen chemische Reaktionen einsetzen. Der erste dieser Fälle ist verhältnismäßig selten und kann daher hier übergangen werden. Um so wichtiger aber ist der zweite Fall. Die Erfahrung hat gezeigt, daß man viele chemische Reaktionen, die an sich sehr langsam verlaufen, dadurch, daß man die reaktionsfähigen Systeme mit aktiver Kohle in Berührung bringt, außerordentlich stark beschleunigen kann. Als Beispiel sei die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor zu Sulfurylchlorid oder die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Luft zu elementarem Schwefel und Wasser angeführt. In allen diesen und vielen ähnlichen Fällen wirkt die aktive Kohle nur als Kontaksubstanz oder Katalysator, denn Katalysatoren sind Stoffe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zu beeinflussen vermögen, ohne durch die Reaktion selbst irgendeine dauernde Veränderung zu erleiden.

Schließlich seien noch die Gasmaskenkohlen kurz erwähnt. Die Gasmaskenkohlen haben die Aufgabe, die einzuatmende Luft von ihrem Gehalt an giftigen Gasen zu befreien. Früher erhielten Menschen, die in einer Giftgasatmosphäre arbeiten mußten, Atemschutzapparate, durch die sie von der Außenluft vollkommen abgeschlossen wurden. Diese Apparate enthielten nämlich einen Stoff, der die ausgeatmete Kohlensäure aus der Luft herausnahm, und waren außerdem mit einer kleinen Sauerstoffbombe verbunden, durch die der verbrauchte Sauerstoff automatisch wieder ersetzt wurde. Bei ihnen war also nur eine kleine Luftmenge im Umlauf, die dauernd regeneriert wurde. Ganz anders arbeiten die modernen Gasmasken, wie sie im Weltkriege so viel verwendet worden sind. Die Luft wird wie gewöhnlich eingesaugt, nur muß sie, bevor sie in den Körper tritt, ge-

wisse, im wesentlichen aus aktiver Kohle bestehende Schutzschichten passieren. Die Schutzschichten verschlucken die Giftgase, die Luft wird gereinigt und kann nunmehr unbedenklich eingeatmet werden. Selbstverständlich muß eine Gasmaskenkohle ganz besondere Bedingungen erfüllen, vor allen Dingen muß sie nicht nur sehr energisch, sondern auch ganz außerordentlich schnell wirken, denn die Giftgase, welche während des Krieges verwendet wurden, übten auf die Atmungsorgane schon bei sehr geringer Konzentration eine ganz enorme Reizwirkung aus. Es hätte gar nichts genutzt, wenn die Schutzschicht der vergifteten Luft $\frac{3}{4}$, $\frac{4}{5}$ oder $\frac{9}{10}$ des Giftgases entzogen hätte, denn in sehr vielen Fällen hätte das eine Zehntel noch ausgereicht, um den Einatmenden vollkommen wehrlos zu machen. Die Schutzschichten mußten vielmehr das Giftgas bis auf die letzten, physiologisch noch wahrnehmbaren Spuren herausnehmen, und dies mußte mit jener großen Geschwindigkeit geschehen, wie sie durch die Geschwindigkeit des Einatmens gegeben ist. Die Hauptaufgabe der Gasmaskenkohlen ist also eine äußerst große Wirkungsgeschwindigkeit. Diese große Wirkungsgeschwindigkeit besitzen nur sehr wenige Kohlen, und es war gerade die, ähnlich wie das Carboraffin hergestellte, deutsche Gasmaskenkohle, welche während des großen Krieges die glänzendsten Ergebnisse gezeitigt hat.

Die im vorstehenden skizzierten Eigenschaften sind nun nicht ein Sonderbesitz der aktiven Kohle, sie finden sich auch bei sehr vielen anderen Stoffen, wenn auch — das muß ausdrücklich hinzugefügt werden — wohl bei keinem von ihnen in so starkem Maße wie gerade bei der aktiven Kohle. Als Beispiel seien besonders die in der Industrie der Fette und Öle sowie in der Erdölindustrie viel benutzten Entfärbungserden, der in der Medizin verwendete Ton und die aktive Kieselsäure angeführt, die ähnlich wie die Kondensationskohlen zur Kondensation von Dämpfen dient. Sucht man für alle diese Stoffe, deren Zahl sich leicht noch durch weitere Beispiele vermehren ließe, ein gemeinschaftliches Charakteristikum zu finden, so stößt man auf die ihnen allen eigene, ungewöhnlich starke Oberflächenentwicklung, und in der Tat muß man die aktiven Kohlen als hochkohlenstoffhaltige Gebilde definieren, die im Verhältnis zu ihrer Masse eine ungewöhnlich große Oberfläche haben. Diese Definition macht zwei Angaben: die eine über die chemische Zusammensetzung des Materials, die andere über seine physikalische Struktur. Was die erste dieser beiden Angaben anbetrifft, so ist wenig über sie zu sagen. Die aktiven Kohlen sind nicht reiner Kohlenstoff, sondern Gebilde, die ähnlich wie die natürliche Kohle, die ja auch kein reiner Kohlenstoff ist, sehr viel Kohlenstoff (etwa 80—90 %) enthalten. Reiner Kohlenstoff besitzt, soweit wir bis jetzt unterrichtet sind, selbst bei sehr starker Oberflächenentwicklung die charakteristischen Eigenschaften der aktiven Kohle nicht. Gleichzeitig ist zu betonen, daß alle Anzeichen dafür sprechen, daß es nicht einen einheitlichen Stoff „aktive Kohle“ gibt, daß vielmehr die Oberflächen der aktiven Kohlen — und die Oberflächen kommen ja hier allein in Frage — je nach dem Ausgangsmaterial und dem Herstellungsprozeß in chemischer Hinsicht einen verschiedenen Charakter haben. Die verschiedenen aktiven Kohlen unterscheiden sich voneinander also nicht nur durch ihre Oberflächenentwicklung, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch durch den chemischen Charakter der Oberflächenschicht.

Was den zweiten Teil der Definition, die ungewöhnlich große Oberfläche anbelangt, so verlangt sein Ver-

ständnis und damit auch das richtige Verständnis des Wesens der aktiven Kohlen eine etwas eingehendere Besprechung.

Grundsätzlich kann man zwei Verfahren unterscheiden, nach denen man einem gegebenen Stoff eine große Oberfläche geben kann. Man kann ihn entweder in lauter kleine Teilchen zerlegen, oder man kann ihn in ein schwammartiges Gebilde verwandeln. Im folgenden wird zunächst die erste dieser beiden Möglichkeiten skizziert. Man denke sich einen massiven Würfel von 6 cm Kantenlänge, der aus amorphem Kohlenstoff besteht und demgemäß etwa 2 g wiegt. In diesem Würfel sind, da 1 Grammatom = 12 g Kohlenstoff = $6 \cdot 10^{23}$ einzelne Atome enthält, gerade der sechste Teil, also 10^{23} einzelne Atome enthalten. Die Oberfläche dieses Würfels ist 1 qcm. Denkt man sich nun diesen Würfel in immer kleinere Würfel zerteilt, so erhält man etwa das folgende Bild:

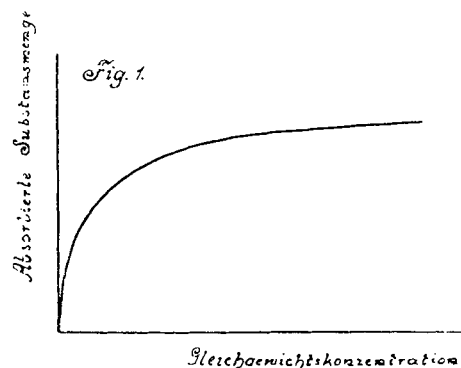
Anzahl der Würfel	Kantenlänge des einzelnen Würfels cm	Anzahl der Atome in einem einzelnen Würfel	Oberfläche aller Würfel zusammen
1	1	10^{23}	6 qcm
10^3	10^{-1}	10^{20}	$6 \cdot 10$ „
10^6	10^{-2}	10^{17}	$6 \cdot 10^2$ „
10^9	10^{-3}	10^{14}	$6 \cdot 10^3$ „
10^{15}	10^{-5}	10^8	$6 \cdot 10^5 = 6 \cdot 10$ qm
10^{21}	10^{-7}	10^2	$6 \cdot 10^7 = 6 \cdot 10^3$ „

Nun denke man sich andererseits den großen Würfel anstatt in kleine Würfel in kleine Platten zerschnitten und aus diesen wabenartig ein Gebilde zusammengesetzt. Man erhält dann aus dem einen Würfel wieder nur ein einziges Stück, ein Stück, das aber nicht massiv ist, sondern ähnlich wie eine Bienenwabe aus vielen einzelnen, bei richtiger Konstruktion miteinander in Verbindung stehenden Räumen besteht. Hinsichtlich der Größe der Oberfläche aber braucht dieses porige Gebilde, das im folgenden kurz als Capillargebilde bezeichnet werden soll, hinter den vielen, aus dem großen Würfel entstandenen kleinen Würfeln nicht zurückzustehen.

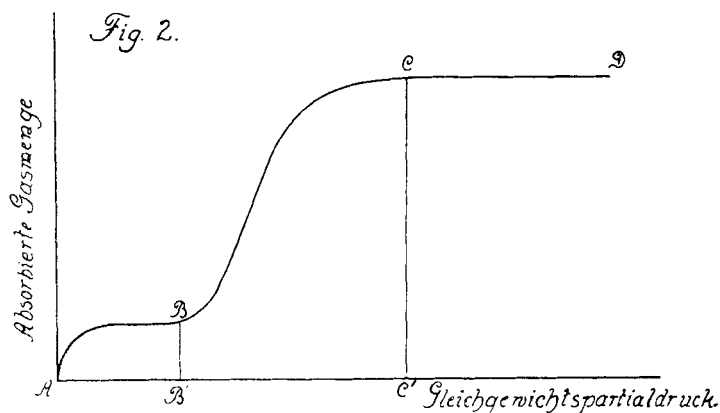
Von den beiden im vorstehenden skizzierten Möglichkeiten zur Schaffung großer Oberflächen verwendet die Praxis nur die an zweiter Stelle angeführte. Sämtliche in der Natur vorgefundenen oder künstlich hergestellten Adsorptionsmittel sind von vielen Tausenden von Poren und Capillarräumen durchsetzte Gebilde. Das beste Beispiel ist die Knochenkohle, die durch Verkohlung der in den Poren und Capillaren des Phosphatgerüsts enthaltenen organischen Bestandteile entsteht und ihre Wirksamkeit der gewaltigen von Kohle bedeckten Oberfläche ihrer zahllosen Poren und Capillaren verdankt.

Die aus einzelnen Körnern bestehenden Stoffe und die Capillargebilde unterscheiden sich, selbst wenn beide pro Gewichtseinheit die gleiche Oberfläche haben, in ihrem Verhalten doch sehr wesentlich. So geht die Zerteilung eines gegebenen Stoffes in einzelne, voneinander unabhängige Bruchstücke zwar, wenn der Stoff nicht zu hart oder fest ist, bis zu einer gewissen Grenze verhältnismäßig leicht vor sich, wird diese Grenze aber überschritten, handelt es sich also um Dimensionen, die der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit nahekommen, so steigen die Schwierigkeiten, die sich der weiteren Zerteilung des Stoffes entgegensetzen, in ganz ungeheurem Maße. Derartige Schwierigkeiten zeigt die Herstellung von Capillargebilden nicht. Wesentlicher ist der Unterschied im Verhalten. Würde man ein aus kleinen Stückchen bestehendes Pulver der Wirkung eines Gasstromes aussetzen, oder würde man das Pulver in eine Flüssigkeit bringen, um diese zu entfärben, so würde der Luft-

strom, selbst wenn er noch so leise in das Pulver hineinwehen würde, das Pulver in alle Winde zerstäuben, und in der Flüssigkeit würde sich das Pulver zu einer äußerst feinen, den kolloidalen Lösungen nahestehenden Suspension verteilen und dann aus ihr kaum mehr herauszuholen sein. Diese Bedenken zeigt ein Capillargebilde nicht. Die Capillargebilde können an sich verhältnismäßig große und schwere Stücke sein, die nicht von jedem Lufthauch weggeweht werden und auch kein Bestreben zeigen, sich in Flüssigkeiten in der Schwebe zu erhalten. Einen Nachteil aber bieten die Capillarge-



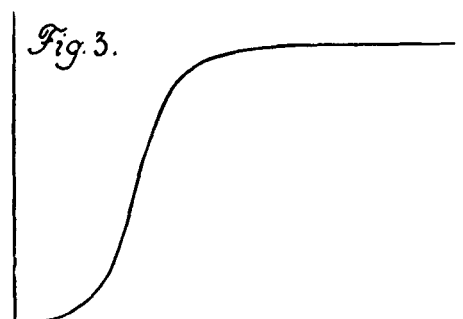
bilde, und dieser liegt darin, daß die Oberfläche, der sie ihre Wirksamkeit verdanken, nicht frei liegt. An die Oberfläche eines vereinzelt Körnchens können die Moleküle von allen Seiten heran, zu den inneren Oberflächen eines Capillargebildes hingegen führt der Weg durch die Capillaren selbst, und dieser Weg kann nur durch Diffusion zurückgelegt werden. Die reine Diffusion aber, die nicht durch den an sich wirkungsvolleren, aber nur bis zur äußeren Oberfläche der Teilchen wirkenden Prozeß der Konvektion unterstützt wird, und damit auch die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in größeren Capillargebilden



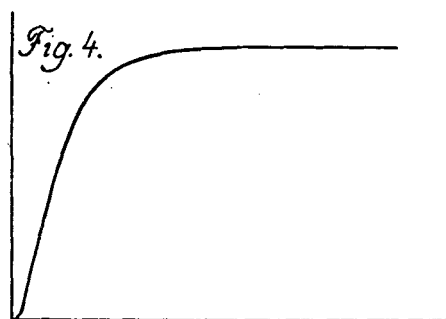
ist ein äußerst langsam verlaufender Vorgang: Größere Capillargebilde können nur bei Adsorption in gasförmigem Medium, in dem ja die Diffusion viel rascher als in flüssigem Medium vor sich geht, und im Falle von Flüssigkeiten nur dann verwendet werden, wenn die Zeit keine Rolle spielt. Sind ferner in dem Gas oder der Flüssigkeit außer den zu adsorbierenden Molekülen noch größere Verunreinigungen enthalten, so kommt es auch wohl vor, daß diese Verunreinigungen die äußeren Poren des Capillargebildes verstopfen und infolgedessen die inneren Oberflächen praktisch überhaupt unzugänglich machen. Aus diesem Grunde wird man auch bei den Capillargebilden nach Möglichkeit so kleine Stücke wählen, daß die angedeuteten Störungen, wenn auch vielleicht nicht vollständig verhindert, so doch auf ein möglichst kleines Maß zurückgedrängt werden. In der Tat

sind fast alle aktiven Kohlen feinkörnige Pulver, und nur in seltenen Fällen, besonders wenn es sich um die Aufnahme von Gasen oder Dämpfen oder um besonders langandauernde Entfärbungsprozesse handelt, verwendet man größere Stücke.

Außer dem skizzierten Unterschied zwischen den aus massiven Körnchen bestehenden Pulvern und den aus Capillargebilden bestehenden Adsorptionsmitteln besteht noch ein weiterer Unterschied, der zwar von grundsätzlicher Wichtigkeit ist, in der Regel aber nicht genügend beachtet wird. Dieser Unterschied hängt mit den besonderen Eigenschaften der Capillaren und Capillar-



räume zusammen. Alle feinporigen Stoffe besitzen bekanntlich die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in sich aufzunehmen. Diese Fähigkeit beruht auf der aus der Capillarphysik bekannten Tatsache, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit in einer Capillaren, deren Wände von der Flüssigkeit benetzt werden, also der Dampfdruck einer nach außen konvex gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche kleiner ist als der Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche, und zwar ist der Unterschied zwischen den beiden Dampfdrücken um so größer, je enger die Capillare ist. Denkt man sich nun, um sogleich ein konkretes Beispiel zu schildern, eine große Anzahl von Capillaren in einen Raum gebracht, der von Wasserdampf erfüllt ist — die Benetzbarkeit der Capillaren durch die Flüssigkeit wird hier und im folgenden immer vorausgesetzt —,



so wird folgendes geschehen: Zunächst werden an den Oberflächen der Capillaren Wassermoleküle adsorbiert werden. Außerdem aber werden sich die Capillaren, in denen flüssiges Wasser einen kleineren Dampfdruck hätte als der Dampf in dem hier betrachteten Gefäß, mit flüssigem Wasser füllen, d. h. die Capillaren werden auf den Wasserdampf zum Teil kondensierend wirken, und nur diejenigen Capillaren und Capillarteile werden von flüssigem Wasser frei bleiben, in denen flüssiges Wasser einen größeren Dampfdruck hätte, als in dem Raume selbst herrscht. Selbstverständlich handelt es sich hier um eine ganz andere Erscheinung als die der reinen Adsorption. Die reine Adsorption ist nämlich nur eine Funktion der Oberfläche, während die Erscheinung, um die es sich hier handelt, und die im folgenden als Capillarkondensation bezeichnet werden soll, die

Kondensation eines Dampfes in einem Capillarraum ist. Praktisch hat dieser Umstand insofern eine sehr große Bedeutung, als die Menge Wasserdampf, die infolge von Capillarkondensation in ein capillares Gebilde hineingeht, viel größer ist als die Menge eines Gases, das unter den obwaltenden Umständen nicht zu einer Flüssigkeit kondensiert, sondern nur an den Wänden der Capillaren adsorbiert werden kann. Daher ist die Aufnahme der Dämpfe von Wasser, Alkohol, Äther, Benzin u. dgl. durch Capillargebilde sehr viel größer als die Aufnahme solcher Gase, die wie Sauerstoff oder Stickstoff oberhalb ihrer kritischen Temperatur sind und daher nicht verflüssigt werden können.

Die Kurve, die die Menge des von einem Capillargebilde durch Capillarkondensation aufgenommenen Dampfes in Abhängigkeit von der Konzentration des Dampfes in der Umgebung des Capillargebildes, also von dem Dampfdruck wiedergibt, weist einen etwas anderen Verlauf auf als die bekannte, in Fig. 1 dargestellte Adsorptionskurve. Er ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. Zunächst findet an den Wänden der Capillaren Adsorption statt (Kurvengstück AB), an die Adsorption schließt sich gemäß dem Kurvenstück BC Capillarkondensation an, die bei Füllung der Capillaren ihr natürliches — durch das abszissenparallele Kurvenstück CD gekennzeichnetes — Ende findet. Da das durch die Strecke BB' dargestellte Maximum der eigentlichen Adsorption in der Mehrzahl der Fälle gegenüber dem durch die Strecke CC' dargestellten Maximum der Capillarkondensation sehr klein ist, so stellt sich die allgemeine Kurve, Fig. 2, in der Regel in der einfachen Form der Fig. 3 dar, ja in vielen Fällen nimmt sie sogar die Form der echten Adsorptionskurve, Fig. 1, sehr ähnliche Form der Fig. 4 an. Diese äußere Ähnlichkeit im Verlauf der Adsorptions- und der Capillarkondensationskurve ist einer von den Gründen, weswegen man die beiden Erscheinungen so häufig miteinander verwechselt.

Faßt man das im vorstehenden Dargelegte zusammen, so erkennt man sehr rasch, daß die Eigenschaften einer aktiven Kohle

1. von der Größe der Oberfläche pro Gewichtseinheit,
2. von der Größe des Capillarraumes pro Gewichtseinheit,
3. von dem Querschnitt der Capillaren,
4. von der Teilchengröße und
5. von dem chemischen Charakter der Oberfläche abhängen. Berücksichtigt man ferner, daß die tatsächlichen Wirkungen der Kohle auch noch
6. von der Natur des zu adsorbierenden oder zu kondensierenden Stoffes und
7. gegebenenfalls auch noch von der Anwesenheit anderer Stoffe

beeinflußt werden, so sieht man, daß der Endeffekt von sieben voneinander unabhängigen Variablen bestimmt wird, und versteht, daß sich die verschiedenen aktiven Kohlen ganz individuell verhalten. So gibt, um hier nur einige Beispiele anzuführen, eine gute Kondensationskohle auch bei feinsten Zerteilung keineswegs immer eine gute Entfärbungskohle, und eine zur Entfärbung von Zuckerklären ausgezeichnete Kohle braucht sich bei der Entfärbung von Wein oder von Öl noch keineswegs zu bewähren.

Diese Tatsache weitgehend individueller Wirkung der aktiven Kohle muß sich nicht nur ein jeder, der aktive Kohle herstellt, sondern auch ein jeder, der aktive Kohle verbraucht, dauernd gegenwärtig halten, d. h. sowohl Herstellung als auch Anwendung der aktiven Kohlen ist ein Gebiet, das zu erfolgreicher Bearbeitung großer Sondererfahrungen bedarf. [A. 231.]

Über eine indiumhaltige Zinkblende aus dem Oberpfälzer Walde (Bayern)¹⁾.

Von Prof. Dr. F. HENRICH, Dr. H. LAUBMANN und Dr. PRELL.

(Eingeg. 18./8. 1924.)

In der Zinkblende der Himmelfahrtgrube bei Freiberg i. S. entdeckten im Jahre 1863 Reich und Richter das Indium. Seither wurde dieses seltene Metall in zahlreichen anderen Blenden der verschiedensten Herkunft, so in der Blende von Breitenbrunn i. S., in der aus den Zinnerzgängen von Schönfeld bei Schlaggenwald im böhmischen Erzgebirge, von Durham (nördliches England), in sardinischen und amerikanischen Blenden und an anderen Orten aufgefunden. Zweifelloso ist eine Reihe dieser Zinkblendevorkommen, besonders diejenigen von Freiberg und Breitenbrunn i. S., von Schönfeld i. B., pneumatolytisch-pegmatitischen Ursprungs, während andere, so z. B. die Blende von Sardinien, zu den metasomatischen Bildungen zählen. Ob das Indium als Begleiter des Zinks, dem es auch sonst in seinen und den Eigenschaften seiner Salze verwandtschaftlich recht nahe steht, quantitativ die eine oder andere der genetisch so verschiedenen Bildungsarten seines Trägers bevorzugt, läßt sich bei dem spärlichen Untersuchungsmaterial, das bis jetzt vorliegt, nicht beurteilen. Jedenfalls sollte man bei weiteren Beobachtungen diesen Gesichtspunkt nicht aus dem Auge lassen.

Neuerdings wurde nun in Bayern ein pneumatolytisch-pegmatitisches Vorkommen von Zinkblende bekannt; es lag nahe, dasselbe auf einen eventuellen Indiumgehalt zu untersuchen.

Die Pegmatite, die ausgesprochenen Träger von Mineralien mit seltenen Elementen, treten im Oberpfälzer und Bayerischen Wald mit einer reichen Paragenese an interessanten Phosphatmineralien wie Triplit, Triphylin, Strengit, Phosphosiderit, Phosphophyllit usw. und nicht unbedeutenden Mengen bestimmter Mineralien mit sonst seltenen Elementen, wie Beryll, Niobit, Uranglimmer usw. als sogenannte Phosphatpegmatite²⁾ in besonders schöner Entwicklung in die Erscheinung. Bei Hagendorf unfern Pleystein in der bayerischen Oberpfalz führt ein derartiger Pegmatit verhältnismäßig beträchtliche Mengen einer fast schwarzen, grobepitigen Zinkblende, die das Material für die folgende Untersuchung abgab. Ein analoges Vorkommen, das auch äußerlich dem eben genannten vollständig entspricht, ist schon seit längerer Zeit aus dem mineralogisch bemerkenswerten Quarzbruch am Hühnerkobel bei Rabenstein unfern Zwiesel im Bayerischen Walde bekannt. Leider aber steht ausreichendes Material zu einer vergleichenden Untersuchung bis jetzt nicht zur Verfügung.

Bei der Untersuchung der Hagendorfer Zinkblende wurde zunächst ein Vorversuch mit ausgesuchtem Material nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse ausgeführt, und dann eine größere Menge nach spezielleren Methoden verarbeitet.

Die 8,5 g Zinkblende wurden auf das feinste gepulvert, in verdünnter Salpetersäure gelöst, und der sich abscheidende Schwefel mit Brom in Lösung gebracht. Es blieb ein Rückstand, der aus Schwefel, Kieselsäure, etwas Eisen und Calcium bestand und der vernachlässigt werden konnte. Die Lösung wurde mit wenig Schwefelsäure versetzt, mehrmals eingedampft, um Salpetersäure und Bromwasserstoff zu entfernen, und um etwa noch vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen. Der eingedampfte Rückstand löste sich bis auf einige Flitter-

¹⁾ Zwölfte Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

²⁾ H. Laubmann u. H. Steinmetz, Phosphatführende Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes, Z. Kristallographie usw. 55, 523 [1920] u. bes. 557 u. ff.