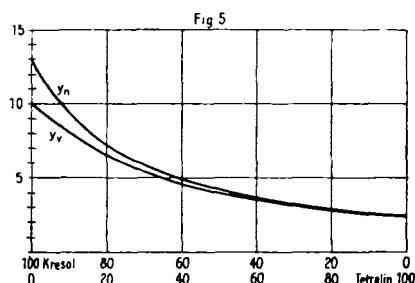


Tabelle 12.

	$\eta_v$	$\eta_n$
100 g VII	10,60	12,98
80 " " und 20 g II	6,80	7,27
60 " " 40 " "	4,75	4,96
40 " " 60 " "	3,50	3,54
20 " " 80 " "	2,59	2,61



Schon in der Nähe des Verhältnisses von 40 Teilen Kresol zu 60 Teilen Tetralin verschwindet praktisch die Zunahme der inneren Reibung, in dieser Zusammensetzung und darunter unterliegt das Adsorptionsmittel daher nicht mehr der Verdickung. Wie die Beladungskurve zeigt, liegt diese Zusammensetzung aber noch innerhalb des Gebietes, wo die Beladungsfähigkeit günstig ist, demnach wird man sich im vorliegenden Fall für eine zwischen 30 und 40 % Kresol enthaltende Mischung entscheiden. Ein derartig zusammengesetztes Adsorptionsmittel liefert unter den Umständen, wie sie in der Holzkohlenindustrie vorliegen, befriedigende Resultate.

Die angeführten Beispiele zeigen, welche Bedeutung dem Studium der Beladungskurven zukommt und wie viele praktische Fragen mit Hilfe von Beladungskurven einfach und rasch gelöst werden können. [A. 164.]

## Aktive Kohle und ihr Adsorptionsvermögen.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg am 1. 9. 1925

von OTTO RUFF.

(Eingeg. 23.8. 1925.)

1. Die Jahresversammlung des Vereins gibt mir willkommene Gelegenheit, über das Ergebnis von Untersuchungen an aktiver Kohle zu berichten, welches ich zusammen mit einer Reihe von Mitarbeitern im Laufe der letzten Jahre erzielt habe<sup>1)</sup>. Da es durch verschiedene ältere Beobachtungen, insbesondere von Herbst, Hulett, Michaelis und Gustaver<sup>2)</sup>, ergänzt und gestützt wird, so kann es zur Zeichnung eines nun ziemlich allen Tatsachen gerecht werdenden Bildes von der aktiven Kohle und ihrem Adsorptionsvermögen benutzt werden. Ich hoffe, daß es mir gelingen wird, mit ihm die zahlreichen Widersprüche zu beseitigen, welche die Literatur über den Gegenstand enthält. Die Widersprüche sind vor allem dadurch veranlaßt worden, daß zwischen aktivierte und nicht aktivierte Kohlen nicht immer streng unterschieden, bzw. der Grad der Aktivität nicht beachtet worden ist.

<sup>1)</sup> Kolloid-Ztschr. 32, 225 [1923]; 34, 135 [1924]; 36, 23 [1925]; nebst verschiedenen zurzeit im Druck befindlichen Arbeiten.

<sup>2)</sup> H. Herbst, Biochem. Ztschr. 115, 204 [1921]; Kolloidchem. Beihefte 21, 1 [1925]. Die letzte Arbeit hat, weil eben erst erschienen, bei der Abfassung der unsrigen nicht mehr berücksichtigt werden können; weitere z. B. Howard und Hulett, Journ. Phys. Chem. 28, 1082 [1924]; Rona und Michaelis, Biochem. Ztschr. 97, 57 [1919]; Gustaver, Kolloidchem. Beihefte 15, 200 [1924].

### A. Die Unterscheidungsmerkmale aktiver und nichtaktiver Kohlen.

2. Die Definition der Aktivität einer Kohle stützt sich auf die Größe ihres Adsorptionsvermögens bald für Gase, bald für gelöste Stoffe wie Phenol, Methylenblau u. dgl. Das Adsorptionsvermögen für Gase gestattet keine so scharfe Trennung der verschiedenen Kohlearten in aktive und nichtaktive wie das Adsorptionsvermögen für Phenol<sup>3)</sup>). Die Tabelle I mit ihren Angaben über das Adsorptionsvermögen von Erlenholzkohle für Phenol einerseits und verschiedene Gase andererseits bringt diesen Unterschied an einer aktivierte und nichtaktivierten Kohle gleicher Herkunft klar zum Ausdruck.

Tabelle I.  
Adsorptionswerte<sup>4)</sup>:

Kohleart	100 g adsorb. bei 25°:g Phenol	1 g ads. unter 700 mm Druck ccm Gas					
		bei 0° Ar	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	bei -30° Ar	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Erlenholzkohle aktiviert . . . . .	18,9	11	66,2	149	15,9	96,0	214
Erlenholzkohle nicht aktiviert . . . . .	< 0,4	2,85	16,5	38,8	4,05	24,5	50

Wir haben dementsprechend das Adsorptionsvermögen für Phenol als Maß der Aktivität gewählt und bestimmen diese wie folgt:

1 g der zu untersuchenden Kohle wird mit 100 ccm einer 1 % igen Phenollösung zwei Stunden lang im Thermostaten bei 25° geschüttelt; dann läßt man absetzen und bestimmt den Phenolgehalt der klaren Lösung im Interferometer an Hand einer leicht zu fertigenden, empirischen Kurve, welche die Abhängigkeit der Interferometerwerte von der Konzentration wiedergibt. Der gefundene Wert, von 1 abgezogen und mit 100 multipliziert, ist das „Adsorptionsvermögen in Prozenten“.

Da die Kohlen des Handels oft noch erhebliche Mengen Teer enthalten und diese des öfteren zu groben Täuschungen hinsichtlich des Spezifischen im Adsorptionsvermögen verschiedener Kohlen Veranlassung gegeben haben, so haben wir unserer Untersuchung mit fertigen Kohlen usw. stets nur solche zugrunde gelegt, welche bei wenigstens 850° in gutem Vakuum entzweit worden waren (Analyse einer solchen Kohle z. B. Tabelle II).

3. Beziiglich des unterschiedlichen Verhaltens der Adsorption an so vorbereiteten, nicht aktivierte und aktivierte Kohlen läßt sich das Folgende sagen:

Gegenüber indifferenten Gasen, hinreichend weit ab von der Kondensationstemperatur (Ar, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>), ist das Adsorptionsvermögen einer aktiven und inaktiven Erlenholz- oder Kokoskohle unspezifisch, nur quantitativ, nicht qualitativ verschieden. Das Verhältnis: adsorbierte Gasmenge an aktiver Kohle zu adsorbierten Gasmengen an inaktiver ist für die Kohleart weitgehend konstant und durch den Grad der Aktivierung bestimmt. Bei Kohlen verschiedener Herkunft erscheint dieses Adsorptionsvermögen weniger abhängig von der Aktivität als von der Struktur. Es adsorbierten von Argon bei 0° und 760 mm ein Gramm inaktive Erlenholzkohle 2,9 ccm; inaktive Kokoskohle 10,3 ccm; 2,5 % aktiver Acetylenruß 2,8 ccm; 13 % aktiver Acetylenruß 6,3 ccm; 15 % aktive Kokoskohle 16,0 ccm und 19 % aktive Erlenholzkohle 11 ccm. — Der wichtigste

<sup>3)</sup> Das Adsorptionsvermögen für Sublimat, Oxalsäure und andere Stoffe geht bei teerfreien Kohlen demjenigen für Phenol parallel.

<sup>4)</sup> Ruff und Rösner, noch nicht veröffentlicht.

Strukturfaktor ist die von Herbst (l. c.) definierte Ultraporosität, d. h. die jenseits der gewöhnlichen Porosität gelegene.

Die absolute Menge verschiedener absorbiert Gase entspricht für eine bestimmte Kohle der durch die Theorien von Eucken, Polanyi und Langmuir geforderten; die Theorien tragen der Bedeutung der Feinstruktur der Oberfläche für die Größe des Adsorptionsvermögens naturgemäß keine Rechnung.

Stoichiometrische Beziehungen bei der Adsorption von Gasen hat bis jetzt nur Herbst für die Dämpfe von Chlorpikrin, Benzylchlorid und Phosphortribromid nachgewiesen (l. c.); sie sind bei wirklich aktiven Kohlen, tieferen Temperaturen und chemisch reaktionsfähigeren Gasen aber auch sonst nicht unwahrscheinlich<sup>5)</sup>.

Gegenüber gelösten Stoffen wie Phenol usw. ist das Adsorptionsvermögen nichtaktivierter Kohlen oft unmerkbar klein, dasjenige aktiver Kohlen sehr groß. Die Mengen von verschiedenen Stoffen, welche eine aktivierte Kohle bis zur Sättigung aufzunehmen vermag, zeigen eine so starke Annäherung an stoichiometrische Verhältnisse, daß die Abweichungen von diesen durch die verschiedene Größe der adsorbierten Moleküle und die verschiedene Weite der für sie erreichbaren Hohlräume in der adsorbierenden Kohle eine zureichende Erklärung finden.

Die Verschiedenheit des Adsorptionsvermögens für Gase und gelöste Stoffe macht den Eindruck, als ob sie durch zwei verschiedene Formen von Anziehung veranlaßt wäre. Die Adsorption von indifferenten Gasen erscheint als eine Art nicht orientierter Influenzwirkung; Eucken hat sie mit der van der Waalsschen Anziehungskraft in Parallele gesetzt und diesen Gedanken auch rechnerisch befriedigend bestätigt gefunden (s. o. „absolute Menge adsorbierter Gase“). Die andere entspricht einer chemischen Affinität, wie sie sich sonst bei koordinativer Bindung zu betätigen pflegt. Die Verschiedenheit der Kurvenformen, welche durch den sichtlich mehr quantitativen als qualitativen Unterschied der Anziehungskräfte bedingt ist, ergibt sich anschaulich aus den beistehenden Bildern.

#### Kurven I—V.

Die Kurven sind mit einer etwa 24% aktiven Erlenholzkohle aufgenommen worden. Einigermaßen befriedigende Konstanz der Adsorption wird erst nach etwa 18 Stunden erreicht. Je früher man die Versuche abbricht, um so mehr gerundet verlaufen die Kurven (Kurve V). Die Mittelwerte der auftretenden Molzahlen sind etwa 1,3 : 2,4 : 4,3.

4. Die analytisch feststellbare Zusammensetzung liefert, wie auch die Tabelle II zeigt, keinen Anhalt für die Kennzeichnung der Aktivität.

Tabelle II.  
Analysen:

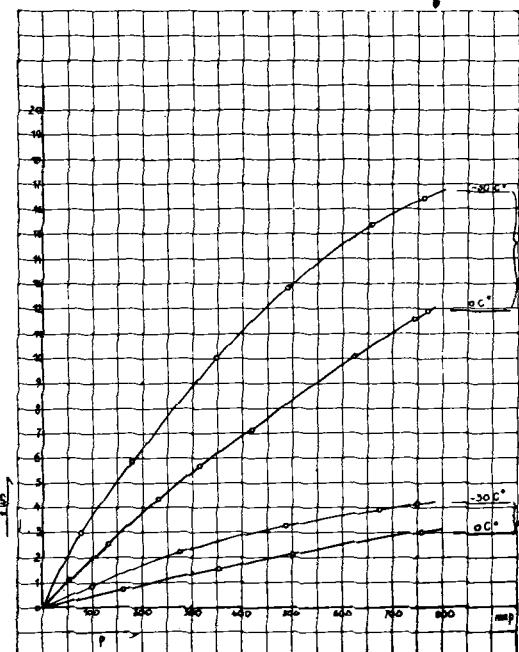
Kohleart	Adsorbiert g Phenol auf 100 g trockn. Kohle	100 g im Vakuum bei 300° getrocknete und entlüftete Kohle enthalten in g an:					
		C	H	N	C in Asche	Oxyde	Summe
Erlenholzkohle aktiviert	18,9	96,92	0,6	0,18	0,22	1,89	99,81 0,19
Erlenholzkohle nichtaktiviert	< 0,4	97,48	0,51	0,16	0,11	1,51	99,77 0,23

<sup>5)</sup> Diesbezügl. Versuche gemeinschaftlich mit G. Rösner sind noch im Gang.

Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Aschegehalt können weitgehend geändert werden, ohne daß die Aktivität eine entsprechende Änderung erfährt. Außerdem haben wir eine inaktive Kohle, nachdem sie enteert worden ist, mit 7½% Chlor und mit 12½% Brom beladen und diese Elemente danach wieder abgespalten. Wir haben dabei eine Kohle erzielt, welche neben 0,3% Asche und etwa 0,4% Wasserstoff und Stickstoff 99,3%

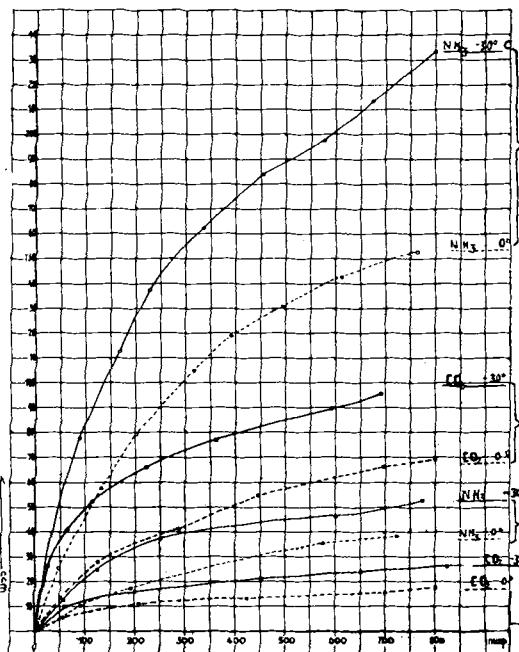
#### Kurven I.

Argon an aktivierter und nichtaktivierter Erlenholzkohle bei 0° und -30°.



#### Kurven II.

NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> an aktivierter und nichtaktivierter Erlenholzkohle bei 0° und -30°.



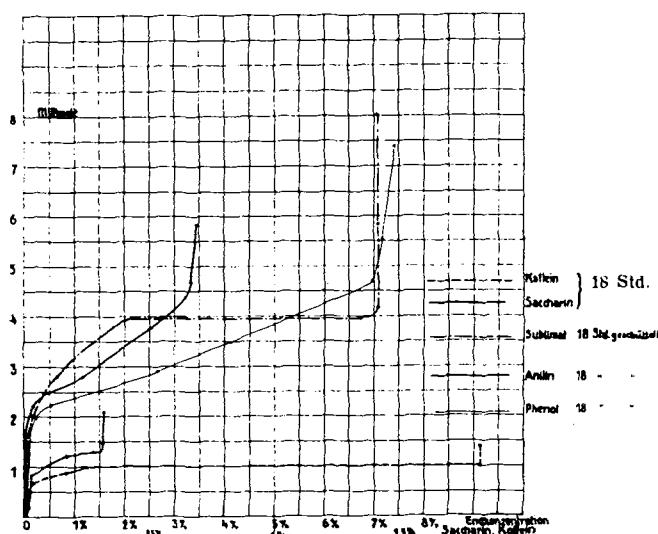
Kohlenstoff enthielt. Sie war bei dieser Behandlung nicht aktiv geworden, hatte aber auch ihre Aktivierbarkeit nicht verloren. Es ist kein Zweifel daran mehr möglich, daß die Aktivierbarkeit und Aktivität die Eigenschaft einer bestimmten Form reinen Kohlenstoffs ist, nicht ge-

bunden an die Gegenwart irgendwelcher Verunreinigungen<sup>6)</sup>.

**5. Das Aussehen:** Eine hochaktive Kohle kennzeichnet sich als solche durch ihr sammetartiges Schwarz gegenüber dem etwas stumpferen ihrer inaktiven Grundform. Unter dem Mikroskop ist kein Unterschied beider Kohlearten festzustellen; ebensowenig zeigen einen solchen Unterschied die Röntgenogramme.

Die Untersuchung der verschiedenen Kohlen mit Röntgenstrahlen hat aber in anderer Richtung wertvolle Aufklärung gebracht. Alle aktivierbaren und gut aktiven Kohlen zeigen entweder keine oder nur ganz schwach angedeutete Interferenzen. Die letzteren sind Graphitinterferenzen. Kohlen mit stärkeren Interferenzen sind nicht aktivierbar; es gibt aber auch nicht aktivierbare Kohlen ohne Interferenzen. Das Fehlen von Interferenzen ist kennzeichnend für amorphe Stoffe. Daraus folgt, daß die erste Voraussetzung für die Aktivität und Aktivierbarkeit einer Kohle die ist, daß sie amorph ist. Umstände

### Kurven III.



zweiter Ordnung müssen es sein, welche auch eine Kohle ohne Interferenzen gelegentlich inaktiv oder nicht aktivierbar erscheinen lassen.

Mit der Wiedereinführung des Begriffs der amorphen Kohle als einer selbständigen Kohlenstoffform setzen wir uns bewußt in einen gewissen Gegensatz zu Debye und Scherrer, welche meinten, daß amorphe Kohle und Graphit sich nur nach dem Dispersionsgrad unterschieden<sup>7)</sup>.

**6. Die scheinbare Dichte.** Welches Füllmittel man für die Poren auch verwenden mag, immer zeigen die aktiven Kohlen eine höhere, nahe bei denjenigen des Graphits liegende Dichte als die inaktiven Ausgangskohlen und als die inaktiven Formen, welche man durch Erhitzen auf über 1000° daraus erhalten kann<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> Nach Versuchen von Ruff, Hohlfeld, Zeumer, Rimrott, Hirsch, Kolloid-Ztschr. im Druck, aber entspr. auch Herbst, Biochem. Ztschr. 115, 205 [1921]; „Das hohe Adsorptionsvermögen ist eine spezifische Eigenschaft des reinen, freien chemisch noch nicht gesättigten Kohlenstoffs“.

<sup>7)</sup> Physik. Ztschr. 18, 291 [1917].

<sup>8)</sup> Zuletzt Howard und Hulett, Journ. Phys. Chem. 28, 1082 [1924] und nach eigenen Versuchen.

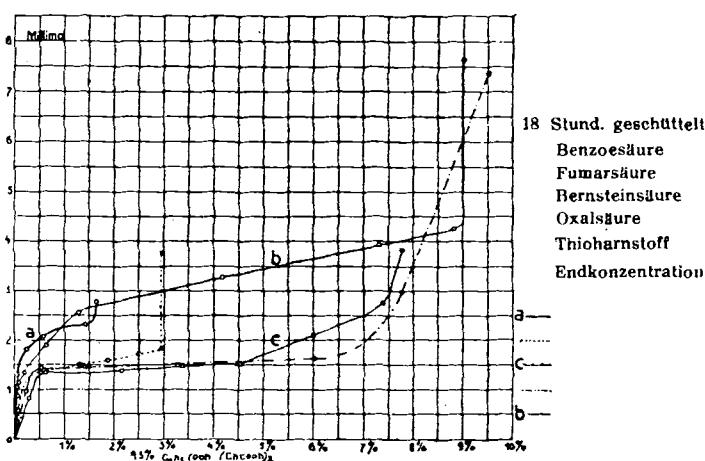
Daß die höhere Dichte der aktiven Formen durch das Adsorptionsvermögen der Kohle veranlaßt ist, welche die Füllmittel in die Poren der Kohlen hineinzieht, wird man kaum bezweifeln können und dementsprechend auch nicht, daß die geringere der inaktiven von Hohlräumen herröhrt, in welche das Füllmittel nicht eindringt.

Tabelle III.  
Die scheinbare Dichte verschiedener Kohlen unter Toluol; 20°:

Nr.	Kohle	Aktivität %	Dichte
1	Holzkohle 1000° verkocht und aktiviert . . . . .	26	2,02
2	desgl. bis 1250° erhitzt . . . . .	15	1,87
3	desgl. bis 1600° erhitzt . . . . .	2	1,52
4	Benzolruß 1000° verkocht . . . . .	2	1,9
5	desgl. und aktiviert . . . . .	19	2,2
6	Stearinruß 1000° verkocht . . . . .	2,5	1,9
7	desgl. und aktiviert . . . . .	17,5	2,2
8	Holzkohle 1000° verkocht . . . . .	0	1,46
9	desgl. bis 1250° erhitzt . . . . .	0	1,42
10	desgl. bis 1600° erhitzt . . . . .	0	1,36
11	desgl. bis 2000° erhitzt . . . . .	0	1,37
12	desgl. bis 2400° erhitzt . . . . .	0	1,40
13	desgl. bis 2400° erhitzt m. 1/2 % Bor . . . . .	0	1,52

Auch das Verhalten der Kohlen gegenüber kataphoretischer Aufladung bildet ein Unterscheidungsmerkmal aktiver und inaktiver Kohlen. Inaktive Kohlen sind praktisch indifferent oder nur negativ aufzuladen; aktive Kohlen laden sich mit Säure positiv und mit Alkalien negativ auf<sup>9)</sup>). Berücksichtigt man, daß eine notwendige Voraussetzung der Aufladung ist, daß sich die Kohle mit der Säure bzw. Alkalilösung benetzt — einen Maßstab für diese Benetzungsähigkeit bilden eben die Aktivität und die Dichte —, so ist dies Verhalten verständlich.

### Kurven IV.



**7. Die Oberflächenentwicklung.** Der Unterschied der Oberflächenentwicklung aktiver und inaktiver Kohlen gleicher Herkunft, wie er sich z. B. nach dem Adsorptionsvermögen gegenüber Argon oder Stickstoff schätzen läßt, ist nicht erheblich. Selbst bei sehr starker Aktivierung wird die Oberfläche höchstens 3 bis 4 mal größer. An sich ist die Oberflächenentwicklung für die Größe der Aktivität natürlich wesentlich, weil die Aktivität eine Eigenschaft der Oberfläche ist; aber sie wird an dieser nur unter bestimmten Voraussetzungen entwickelt.

<sup>9)</sup> Ronan und Michaelis, Biochem. Ztschr. 97, 57 [1919].

### B. Die Verfahren der Aktivierung<sup>10)</sup>.

Nachdem im vorstehenden die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale zwischen aktiven und inaktiven Kohlen festgelegt sind, wenden wir uns nun zu der Frage, wie man aktive Kohlen erzeugt. Es sind bekanntermaßen zwei Gruppen von Möglichkeiten zu unterscheiden:

8. I. Man geht von fertigen amorphen Kohlen aus, denen man eine große Oberfläche gibt, wenn sie eine solche nicht bereits haben, und behandelt diese mit geeigneten Aktivierungsmitteln. Amorph ist in diesem Fall eine Kohle, welche unter 1000° entstanden ist und keinen Ordnungsvorgang ihrer Atome erlebt hat. Nicht aktivierbar ist und bleibt graphitischer Kohlenstoff. Als Aktivierungsverfahren eignen sich: Pulvern der Kohle nach sorgsamster Entfernung aller Verunreinigungen durch Verkoken, Erhitzen in Luft, Wasserdampf, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Ammoniak, kurz: Behandeln mit Stoffen unter Bedingungen, welche die Oberfläche der Kohle anzuätszen gestatten.

Der Verlust an Kohle braucht bei dieser Anäzung nicht groß zu sein, z. B. haben wir in Kohlendioxyd schon mit 6½% Abbrand ausgezeichnete aktive Kohlen erhalten.

Ein Bild von der Aktivierbarkeit verschiedener Kohlenstoffformen gibt die folgende Tabelle:

Tabelle IV.

#### Aktivierbarkeit verschiedener Kohlen und Rüsse.

Nr.	Ausgangsmaterial	Temperatur der Erzeugung		Verlust %	Aktivität %
		° C	° C		
1	Techn. Grudekoks, gepulvert <sup>11)</sup> b. 1000° enteert, inakt., Asche 19,3%	ca. 1000	900	46	14
2	Gewöhnl. Hüttenkoks, gepulvert, inakt., Asche 8,5%	ca. 1300	1000	10	< 0,4
3	Steinkohle-Berginrückstände, inakt., b. 1000° enteert, Asche 80,5%	1000	1000	41,2	13 <sup>12)</sup>
4	Anthrazit, gepulvert, b. 1000° enteert, inakt., Asche 3,9%	1000	950—1000	20,0	10
5	Retorten-Graphit, gepulvert, inaktiv	ca. 1500	1000	8,0	< 0,4
6	Achesongraphit, gepulvert, inaktiv	> 2000	1000	10	< 0,4
7	Benzolruß, 2,0% aktiv	1000	950	25	20
8	Stearinruß, 3,5% aktiv	1000	950	28,0	21
9	Acetylenruß, 2,5% aktiv	1000	950	28,0	19,5
10	CO-Ruß an Eisen; nach der Darstellung 7% akt.	1000	1000	55,0	7,2

9. II. Organische Stoffe werden direkt zu aktiver Kohle verkohlt. Es kann dies geschehen, indem der Kohlenstoff innerhalb eines reaktionsfähigen anorganischen Mediums (vor allem in Gegenwart von Alkalien) abgeschieden wird, oder indem der Kohlenstoff in feiner Verteilung auf anorganischem Substrat abgeschieden und in direktem Anschluß an den Verkohlungsprozeß durch den Zutritt von Luft oder anderer Aktivierungsmittel aktiviert wird. Einige Beispiele solcher Aktivierung bringt die folgende Tabelle:

<sup>10)</sup> Nach Versuchen von Ruff und Bäcke, Kolloid-Ztschr., noch im Druck.

<sup>11)</sup> Ähnlich Torfkoks.

<sup>12)</sup> Auf aschefreie Kohle berechnet.

Tabelle V.

Darstellung aktiver Kohlen aus organischen Stoffen. Verkokungstemperatur: 850°.

Nr.	Ausgangsmaterial	Zusatz	Aktivität	Bemerkungen
1	Holz (Fichtenspäne)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	32,1	Holz mit ein. 12%igen Lösung heiß getränkt u. verkohlt, Koks mit Wasser u. Säure gelaugt, bei 300° getrocknet. Gesättigte Lösung, sonst wie 1 u. 2.
2	Holz (Fichtenspäne)	KOH	27,5	
3	Holz (Fichtenspäne)	KCl	3,5	
4	Holz (Fichtenspäne)	KOH	3	Erst bei 500° verkohlt. Koks mit KOH wie unter 1 weiter behandelt.
5	Holz (Fichtenspäne)	Zn Cl <sub>2</sub>	16	20%ige Lösung. Koks weiter nach 1.
6	Zellstoffablauge	—	8,0	Die eingedampfte und getrocknete Lauge b. 850° verkohlt. Koks n. 1.
7	Zellstoffablauge	KOH	15,0	Die eingedickte Lauge vor d. Eindampfen zur Trockenheit m. etwas KOH versetzt. Sonst wie 6.
8	Knochen	—	32,0	Die Knochen erst in der üblichen Weise enteert, dann mit Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet.

10. Ein Vergleich der verschiedenen Wirkungsweise beider Verfahren ergibt sich besonders anschaulich an Hand der Daten der folgenden Tabelle:

Tabelle VI.  
Aktive und inaktive Kohlen:

Ausgangsmaterial	Aktivität
Torf verkohlt unter Luftabschluß bei ca. 800°. Der Koks daraus aktiviert mit CO <sub>2</sub> bei 850°.	0 ca. 20%
Torf verkohlt m. 20% KOH bis ca. 950°, dann gelaugt u. getrocknet (33,4% Asche)	28% (bzw. 42% <sup>14)</sup> aschefrei berechnet)
Zucker 1 Tl., Kieselgur gereinigt 1 Tl., verkohlt bei 800—900° unter Luftabschluß (Asche 83,5%) <sup>13)</sup>	1,2% (bzw. 7,3% aschefrei ber.)
Zucker verkohlt unter Luftabschluß, bis 950° (Gase abgezogen)	0
Der Koks daraus aktiviert mit CO <sub>2</sub> bei ca. 950°	11,5%
Zucker verkohlt mit 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bis 900°, dann gelaugt und getrocknet	17,3%
Zucker 1 Tl., Kieselgur 1 Tl. u. 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> zu der Mischung, bis 900° verkohlt dann gelaugt u. getrocknet (Asche 85%)	2,2% (bzw. 19,4% aschefrei berechnet)
Fuchsinf verkohlt unter Luftabschluß bis 850° (Asche 5,1%, Ausbeute 30%)	3%
Der Koks daraus aktiviert mit CO <sub>2</sub> bei 950°	ca. 20%
Fuchsinf verkohlt mit 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bis 850°, dann gelaugt und getrocknet	26%

Die Natur der organischen Substanz, ob aliphatisch oder aromatisch, die Art der Aktivierung der entstandenen Kohle, ob sekundär oder primär, sind für den qualitativen Endeffekt von untergeordneter Bedeutung. Wesentlicher ist, daß die Bildung der Kohle, bzw. ihres Grundkörpers unter Bedingungen erfolgt, durch welche die Ordnung der Atome behindert und die Entwicklung von Oberfläche begünstigt wird.

<sup>13)</sup> Die geringe Aktivität dieser Kohle dürfte zum Teil durch das Zerreissen der verkohnten Masse für die Aktivitätsbestimmung, zum Teil durch das hartnäckige Festhalten von Luft und Wasser in der Kieselgur während des Verkokungsprozesses veranlaßt sein.

<sup>14)</sup> Ein ähnliches Ergebnis liefert die alkalische Verkokung huminreicher Braunkohlen.

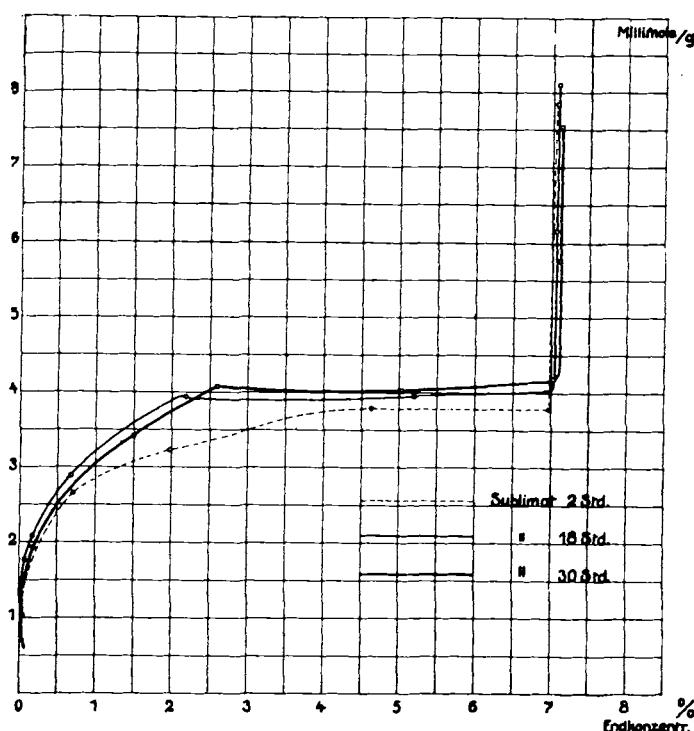
### C. Das experimentelle Ergebnis.

11. Das Ergebnis unserer Versuche läßt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Die erste Voraussetzung dafür, daß sich eine fertige Kohle merkbar aktivieren läßt, ist, daß sie amorph sei. Der Umfang der Aktivierbarkeit ist dann durch die Größe ihrer Oberfläche bestimmt. Die Entwicklung von Oberfläche vergrößert ihn; ein Gehalt an kristallinem Kohlenstoff verkleinert ihn.

Die Aktivierung selbst wird durch jedes Mittel erreicht, welches die Oberfläche der amorphen Kohle anzuwärmen gestattet oder den Zusammenhang dieser Oberfläche beeinträchtigt.

Kurven V.



Das Verkohlen organischer Substanz führt bei Ausschluß von Luft nur in Gegenwart bestimmter anorganischer Stoffe zu aktiven Kohlen; die Art der organischen Substanz ist dabei von untergeordneter Bedeutung.

Niedere Temperatur, rasche Abscheidung des Kohlenstoffs, Unterdrückung aller ordnenden Momente begünstigen die amorphe Entwicklung. Auflösen der Substanz in anorganischem Schmelzfluß, bzw. Abscheiden des Kohlenstoffs aus einem solchen Schmelzfluß in hochdisperser Form und Ausbreiten der Substanz auf anorganischem Substrat von großer Oberfläche gewährleisten eine große Oberfläche. Die Gegenwart von Alkalien, gelegentlich auch nachträglich der Zutritt von Luftsauerstoff oder andere die Oberfläche reinhaltende oder abbauende Prozesse entwickeln die Aktivität.

Erhitzen inaktiver amorpher und aktiver Kohlen auf über 1100° vernichtet allmählich deren Aktivierbarkeit und Aktivität.

12. In den Röntgenogrammen der zwar inaktiven, aber aktivierbaren, und der aktiven Kohlen sind die Graphitinterferenzen, welche Debye und Scherrer bei ihren Kohlen gefunden haben, zumeist kaum ange deutet und Verbreiterungen dieser mit Sicherheit nicht festzustellen. Kohlen mit Graphitinterferenzen aber sind um so schlechter aktiv zu erhalten, je intensiver die Interferenzen sind. Beim Erhitzen auf mehr als 1100° werden

aber auch die zuerst erwähnten Kohleformen inaktivierbar und inaktiv, und zwar zum Teil zunächst ohne eine Verstärkung ihrer Interferenzen (vor allen die Holzkohlen)<sup>15)</sup>.

Diese Beobachtungen führen notwendigerweise zur Wiederaufnahme des Begriffs des amorphen Kohlenstoffs als einer selbständigen Kohlenstoffform. Ihren Atomen fehlt die Vollkommenheit der Ordnung und der gegenseitigen Absättigung der Anziehungskräfte, welche das Graphitgitter kennzeichnet. Sie sind räumlich angeordnet und valenzchemisch nicht völlig befriedigt.

Bei stärkerem Erhitzen des amorphen Kohlenstoffs, über etwa 1100°, verbessert sich allmählich die Lage der Atome derart, daß sich zunächst nur ihre Valenzen ausgleichen; ein allgemeiner Platzwechsel der Atome setzt noch nicht ein, größere graphitische Komplexe werden noch nicht gebildet. Die dadurch entstehende, über ein Temperaturgebiet von mehreren 100° weg beständige Kohlenstoffform erscheint zwar hinsichtlich der Valenzen befriedigt und insofern chemisch einer fein disperskristallinen fast gleich; sie liefert im Röntgenogramm aber noch keine Interferenzen; ihre Atome sind kristallographisch immer noch ungeordnet. Wir nennen diese Kohlenstoffform in Anlehnung an Rinnnes Nomenklatur<sup>14)</sup> die „parakristalline“.

Die Bildung größerer, im Röntgenogramm bemerkbarer Komplexe von Graphit setzt einen allgemeinen Platzwechsel der Kohlenstoffatome voraus. Ein solcher macht sich ohne das Hinzutreten mineralisierend wirkender Faktoren erst bei sehr viel höheren Temperaturen bemerkbar (etwa oberhalb 2400°). Im Graphit haben dann alle Atome räumlich wie energetisch ihre günstigste mögliche Ordnung gefunden.

### D. Das Bild.

13. Wir kommen damit zu dem folgenden Bild von dem Wesen, Werden und Vergehen einer aktiven Kohle<sup>16)</sup>.

Die amorphen Kohlen enthalten ungeordnete und valenzchemisch ungesättigte Atome derart, daß ihre höchstaktiven Formen etwa auf 12 gesättigte Atome ein Atom mit einer freien Valenz zeigen<sup>16)</sup>). Wahrscheinlich wird aber diese eine Valenz nicht von einem bestimmten Atom, sondern einem Komplex ungeordneter Atome ausgestrahlt, in welchem mehr oder weniger viele dieser 13 Atome zusammenwirken. Alle Atome umschließen zusammen, in unregelmäßiger Weise, und in verschieden dicken, wohl auch gekrümmten, bei den höchstaktiven Kohlen etwa 3 Atome starken Schichten kleine Hohlräume, und zwar neben den mikroskopisch sichtbaren noch wesentlich kleinere („Atomlücken“), welche miteinander durch Poren in Verbindung stehen. Der mittlere Abstand der untereinander zusammenhängend verbundenen Atome ist etwa gleich dem des Graphitgitters; dementsprechend ist auch die Dichte der zusammenhängenden Schichten gleich der des Graphits.

Eingelagert in dies Gebilde finden sich Mineralreste (Asche) und wohl auch einzelne Grüppchen gesättigter, d. h. graphitisch-kristallin geordneter Kohlenstoffatome, mehr oder weniger viele, in mehr oder weniger großer Ausdehnung, je nach der Vorgeschichte der Kohle.

Dies sperrige Gefüge bildet den aktiven Grundkörper aller amorphen Kohlen. Seine ungesättigten, von der Oberfläche der Hohl-

<sup>15)</sup> O. Ruff, G. Schmidt und W. Olbrich, Z. anorg. Ch. 148 [1925].

<sup>16)</sup> O. Ruff, Kolloid-Ztschr. im Druck.

räume her zugänglichen Kohlenstoffatome bzw. Atomkomplexe sind die Anziehungszentren der Adsorption. Wo immer dieser Körper zutage liegt, ist eine Kohle aktiv, und umgekehrt sind Kohlen eben deshalb aktiv, weil ihr amorpher Grundkörper offen liegt. Ohne jede Vorbehandlung ist das der Fall bei den an Eisen abgeschiedenen Kohlenoxydrußen und bei den durch Verkohlung organischer Stoffe mit Alkalien usw. direkt aktiv erhaltenen Formen und letzten Endes auch bei den schwach aktiven Formen, welche man durch feineres Pulvern entteert, inaktiven, amorphen Kohlenstoffs erhalten kann.

14. Bei allen anderen Formen liegt der Grundkörper unter einer Haut dicht gelagerter, gesättigter Kohlenstoffatome, die sich bei der Verkokung bildet und alle größeren Hohlräume in einer Schicht von meist nur wenigen Atomen Stärke auskleidet, so daß sie selbst Helium keinen Zutritt zu den Atomlücken gestattet. Trotzdem muß auch von dieser Haut eine Anziehungskraft ausgehen, welche, nicht lokalisiert, bei der Adsorption von Gasen wohl durch eine Art Influenzwirkung der unter der Haut liegenden, ungesättigten Kohlenstoffatome wirksam ist.

Die Adsorption von Gasen an dieser Haut entspricht den theoretischen Vorstellungen, welche Eucken und Polanyi entwickelt haben, die am Grundkörper aber denjenigen von Langmuir.

15. Die Entfernung dieser Haut ist der eigentliche Zweck nachträglicher Aktivierung amorpher Kohlen; er läßt sich mit jedem die Oberfläche abbauenden Reagens erreichen. Durch die Entfernung der Haut werden die kleinen Hohlräume mit den aktiven Atomen des sperrigen Grundkörpers freigelegt. Dadurch wird die Ausdehnung der Oberfläche und damit auch ihr Adsorptionsvermögen für indifferente Gase bei Holzkohlen  $1\frac{1}{2}$ —4 mal, bei den Rußen vielleicht  $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$  mal vergrößert; ihr Adsorptionsvermögen für Phenol usw. aber vielmehr.

Auch die Tiefeentwicklung des Grundkörpers ist von Kohle zu Kohle verschieden; bei den Rußen bescheiden, bei den Holzkohlen stark. Sie und ihr Verhältnis zur Dicke der Haut bestimmen an erster Stelle die scheinbare Dichte der Kohlen, daneben aber auch noch der Gehalt an ungesättigten und an gesättigten (graphitisch orientierten) Kohlenstoffatomen und die Struktur des Grundkörpers. Letztere bestimmt auch das Adsorptionsvermögen für Gase mit.

Neben den durch die Aktivierung geöffneten Hohlräumen enthalten die aktiven Kohlen in geringer Menge auch noch solche, die geschlossen bleiben, weil die Aktivierung unvollständig blieb, oder solche, die sich bei der Adsorption nicht füllen, weil sie anstatt aktiver Atome nur valenzchemisch befriedigte enthalten. Dementsprechend werden Dichte und Adsorptionsvermögen auch noch durch die Zahl dieser Hohlräume beeinflußt.

16. Jedes Moment, das die Zahl der aktiven Atome verringert, mindert die Aktivität und damit, wie eben beschrieben, auch die Dichte. Ein solches Moment ist die Ordnung der Atome des Grundkörpers. Sie führt zu einem Ausgleich ihrer Affinitäten untereinander und wird gefördert durch höhere Temperatur. Schon gegen  $1100^{\circ}$  machen sich die ersten Zeichen dieses Vorgangs in verhältnismäßig kurzer Zeit bemerkbar, und gegen  $1600^{\circ}$  ist sie in derselben Zeit soweit abgeschlossen, daß die aktiven Kohlenstoffatome verschwunden sind. Erhalten geblieben aber sind dieselben Hohlräume, die auch vorher dagewesen waren; nur vermögen sie sich mit adsorbier-

barer Substanz nicht mehr zu füllen, sei es nun, daß die Anziehung fehlt, wie eben beschrieben, sei es, daß ihre Poren sich durch die Neuorientierung der Atome geschlossen haben. Das letztere erscheint uns als das wahrscheinlichere.

17. Die Verschiedenheit der aktiven Kohlen hinsichtlich der Qualität und Quantität ihres Adsorptionsvermögens, auf die in letzter Zeit insbesondere Mecklenburg hingewiesen hat<sup>17)</sup>, läßt sich im allgemeinen ohne Schwierigkeiten auf die verschiedene Entwicklung der im vorstehenden geschilderten Grundeigenschaften aktiver Kohlen zurückführen. Wenn dieses in dem einen oder anderen Fall zunächst nicht möglich scheint, so ist anzunehmen, daß es lediglich die Unkenntnis von einem oder mehreren Nebenumständen ist, welche die Deutung des Ausnahmefalles erschweren.

18. Wenn unser Bild der Wirklichkeit gerecht wird, so wird sich die Bedeutung der amorphen Beschaffenheit eines Stoffes für sein chemisches Verhalten auch anderweitig feststellen lassen. Unter den vielen Möglichkeiten, diesen Gedanken weiter zu verfolgen, steht im Vordergrund eine neue Bearbeitung der Bildung und Eigenschaften des Silicagels. Diesem haben wir unser Interesse deshalb zunächst zugewendet. [A. 154.]

## Neue Apparate.

### Schwefeldioxyd-Messer in der Schwefelsäure-Fabrikation.

Zur Herstellung von Schwefelsäure werden sowohl beim Bleikammerverfahren als auch bei dem neueren Kontaktverfahren Schwefeldioxyd enthaltende Gase benutzt, die man durch Rösten von Schwefelkiesen herstellt. Zur ständigen Überwachung des Prozesses ist eine fortlaufende Prüfung des prozentualen Gehaltes dieser Verbrennungsgase erforderlich. Sehr genaue Resultate liefern hierzu chemische Gasanalysen, beispielsweise die nach der Methode von Reich. Diese Art der Prüfung ist jedoch, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird, nicht nur sehr umständlich, sie liefert auch bestenfalls nur von Zeit zu Zeit einzelne Werte, die nicht immer die richtigen Schlüsse auf die augenblicklichen Veränderungen in der Zwischenzeit zulassen.

Es wurden deshalb in der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Wolfen Versuche mit verschiedenen Apparaten unternommen, die den Gehalt an Schwefeldioxyd auf einer Skala anzeigen und mit Hilfe einer Registriervorrichtung fortlaufend aufzuschreiben. Hierbei hat sich eine Spezialausführung des von der AEG, Berlin, gebauten Rauchgasprüfers „Ranarex“ gut bewährt.

In der gleichen Weise wie der als Rauchgasprüfer in Kesselhäusern bekannte Apparat benutzt dieser Schwefeldioxydmesser das spezifische Gewicht des Gases zur Anzeige. In zwei Kammern versetzen zwei durch einen Motor in entgegengesetzter Richtung angetriebene Flügelräder den Kammerinhalt in rotierende Bewegung. In diese Wirbel hineingesetzte Flügelräder erfahren eine Drehkraft, die dem spezifischen Gewicht des umgewirbelten Gases direkt proportional ist. In die obere Kammer leitet man das zu untersuchende Gas, in die untere Kammer ein unverändertes Vergleichsgas, beispielsweise über Chlorcalcium getrocknete Luft. Die Meßflügel beider Kammern werden miteinander gekuppelt, und ihr Ausschlag bewegt einen Zeiger über eine weithin sichtbare Skala. Da der mittlere Gehalt der Gase an Schwefeldioxyd etwa 7 % betrug, wurde die etwa 30 cm lange Skala für den Bereich von 5—8 % ausgebildet.

Die an der Entnahmestelle unter Überdruck stehenden Rötgase werden zunächst durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet, in der die letzten Feuchtigkeitsspuren entfernt werden, die in Verbindung mit dem Schwefeldioxyd den Apparat angreifen würden. Zur weiteren Filterung

<sup>17)</sup> Z. ang. Ch. 37, 873 [1924].