

## Die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an Kohlenstoff und die Aktivierung von Kohlenstoff.

Von Dr. WALTER LEMCKE und Priv.-Doz. Dr. ULRICH HOFMANN.

(Eingeg. 15. Dezember 1933.)

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen über die aktiven Eigenschaften des Kohlenstoffs<sup>1)</sup> und ihrer Veränderung bei der Aktivierung wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten unserer gut charakterisierten, reinen Kohlenstoffpräparate bei der Adsorption eines Dampfes untersucht. Die Adsorption von Dämpfen spielt ja bei der technischen Verwertung von Aktivkohlen eine besondere Rolle und ist darum in der Literatur schon oft behandelt worden<sup>2)</sup>.

Als Dampf wurde Tetrachlorkohlenstoff gewählt, der uns neben der günstigen Lage seines Dampfdruckes bei Zimmertemperatur als besonders geeignet erschien, weil er gegenüber den sonst häufig benützten Dämpfen von Benzol und Äther ein Molekül ohne Dipolmoment und von besonders symmetrischem Bau besitzt.

Als Kohlenstoffpräparate dienten einmal hochwertige Aktivkohlen der Technik, bei denen besonders große Adsorptionsleistung zu erwarten war:

Gasmaskenkohle: Degea Nr. 106 von der Auer-Gesellschaft,

Aktivkohle: AKT IV und

Carboraffin: von der Lurgi-Gesellschaft, Frankfurt a. M.,

Supranorit: von der Norit-Gesellschaft, Amsterdam  
ferner Acetylenruß: aus einer Acetylenflamme, an einer gekühlten Kupferschale abgeschieden.

Diese Kohlenstoffe waren nach vorherigem Mahlen auf  $< 1/100$  mm durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure und danach durch Verkoken bei 1000° im Wasserstoff auf über 96% Kohlenstoff gereinigt worden<sup>3)</sup>;

weiter Kohlenoxydkohlenstoff<sup>4)</sup>: aus CO bei 500° an Eisen abgeschieden und durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure vom Eisen befreit: 97% C;

und als wenig aktive Kohlenstoffe:

Retortengraphit auf  $1/100$  mm gemahlen: 98% C,

Ceylengraphit auf  $1/100$  mm gemahlen: 99,5% C.

Zum Vergleich wurden untersucht:

Silicagel: B für Gase, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur entgast,

Quarzsand: Hohenbokaer Sand Nr. 12, Korngröße 1–10  $\mu$ .

<sup>1)</sup> U. Hofmann, Ztschr. angew. Chem. 44, 841 [1931]; U. Hofmann u. W. Lemcke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 197 [1932]; Die Gasmaske 5, 129 [1933].

<sup>2)</sup> Aus der reichen Literatur über Adsorption von Dämpfen an Kohlenstoff nennen wir hier: W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 100, 1 [1917]. E. Berl u. K. Andress, Ztschr. angew. Chem. 34, 377 [1921]. E. Berl u. L. Will, Angew. Chem. 45, 557 [1932]. O. Ruff u. G. Rösner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 411 [1927]. P. Kubelka, Kolloid-Ztschr. 55, 129 [1931]. J. L. Burrage, Trans. Faraday Soc. 29, 445, 458, 564, 570, 673, 677, 698.

<sup>3)</sup> Vgl. O. Ruff, Kolloid-Ztschr. 38, 59 [1926]; die ausführlichen analytischen Daten der hier gebrauchten Kohlenstoffe siehe bei U. Hofmann u. W. Lemcke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 197 [1932].

<sup>4)</sup> Vgl. U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1180, 2183 [1928].

### Apparatur zur automatischen Aufnahme von Dampfadsorptionsisothermen.

Zur Aufnahme der Isothermen diente eine automatisch arbeitende Apparatur, die von Herrn H. Kummerow bei der Deutschen Gas-Glühlicht-Auer-Gesellschaft in Oranienburg entworfen worden war und in unserem Laboratorium weiterentwickelt wurde. (Abb. 1).

Die adsorbierende Substanz (Kohlenstoff) wird dabei durch einen Gasstrom beladen, dessen Gehalt an dem zu adsorbierenden Dampf stetig verändert wird. Die Apparatur registriert auf einer photographischen Platte zugleich den jeweiligen

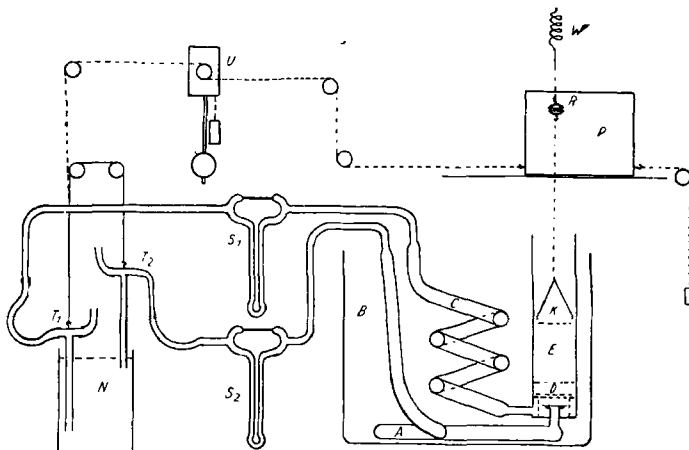


Abb. 1.

Partialdruck des Dampfes als Abszisse und die dazugehörige Gewichtszunahme des Kohlenstoffs als Ordinate.

Ein sorgfältig gereinigter und getrockneter Luftstrom wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine sich mit  $\text{CCl}_4$  sättigt, und dann wieder zusammengemischt. Das Teilungsverhältnis und damit der Sättigungsgrad des Endgemisches kann dadurch beliebig eingestellt werden, daß der Gasstrom zwei T-Stücke  $T_1$  und  $T_2$  passiert, die verschieden tief in ein mit Wasser gefülltes Niveaugefäß N eintauchen. Der Widerstand der Capillaren der hinter die T-Stücke geschalteten Strömungsmesser  $S_1$  und  $S_2$  bewirkt, daß ein der Eintauchtiefe des T-Stückes umgekehrt proportionaler Teil des Luftstromzweiges durch das Wasser entweicht. Der eine Zweig streicht dann über eine horizontal liegende, halb mit flüssigem  $\text{CCl}_4$  gefüllte Spirale A aus Kupferrohr und wird dort mit  $\text{CCl}_4$  gesättigt. Die Spirale liegt in einem mit etwa 30 l Wasser gefüllten Thermostaten B, der die Temperatur auf  $\pm 1/100^\circ$  konstant hält. Der andere Zweig geht zum Temperatenausgleich ebenfalls durch eine im Thermostaten liegende Kupferrohrspirale C. Die beiden Zweige werden in einem mit Drahtnetzen gefüllten Mischraum bei D zusammengemischt und umspülen dann in dem Kupferrohr E den in einem Drahtnetzgefäß hängenden Kohlenstoff K. Um die Zumischung von  $\text{CCl}_4$  durch Diffusion zu vermeiden, ist der vom  $\text{CCl}_4$  kommende Gaszweig durch ein Glimmerplättchenventil vom Mischraum abgeschlossen. Das Kohlenstoffgefäß K hängt an einer Federwaage W.

Durch ein Uhrwerk U wird die Eintauchtiefe der beiden T-Stücke  $T_1$  und  $T_2$  und damit der  $\text{CCl}_4$ -Gehalt des Gasstromes in E stetig verändert. Diese Änderung ist gekoppelt mit einer Horizontalbewegung einer photographischen Platte P. Auf diese photographische Platte zeichnet ein an dem Aufhängedraht des Kohlegefäßes befestigtes, in eine Kapsel eingeschlossenes

radioaktives Präparat R das jeweilige Gewicht des Kohlekörbchens.

Die Apparatur zeichnet in einem Hin- und Hergang auf die photographische Platte die Gewichtszunahme des Kohlenstoffs bei Veränderung des Partialdruckes an  $\text{CCl}_4$  von dem kleinst einstellbaren Wert bis zum Sättigungsdruck (Adsorption) und wieder bis zum Partialdruck 0 (Desorption).

Der Maßstab der Ordinate auf der Platte wurde erhalten durch Eichung der Federwaage und der Maßstab der Abszisse

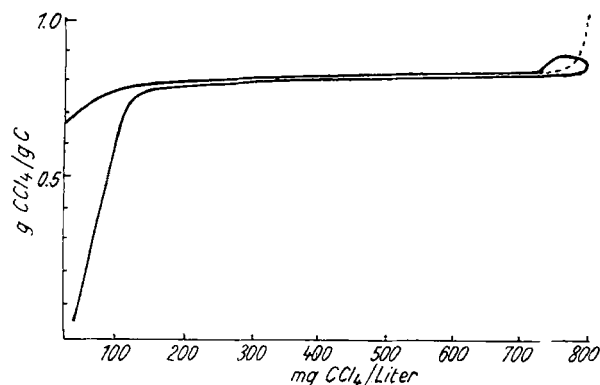


Abb. 2. Adsorptionsisotherme von Gasmaskenkohle im Anlieferungszustand. (Die Abbildungen bringen die Durchzeichnungen der Originalaufnahmen, die Koordinaten und die Gleichgewichtskurve im Gebiet der Kapillarkondensation --- sind nachträglich eingezeichnet.)

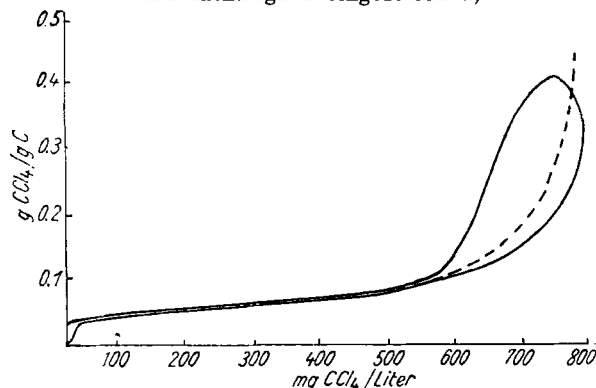


Abb. 3. Adsorptionsisotherme von Acetylenruß.

durch Bestimmung des  $\text{CCl}_4$ -Gehaltes des Gasgemisches mit einem geeichten Gasinterferometer nach *Haber-Löwe*. Die Strömungsmesser  $S_1$  und  $S_2$  dienten zur Kontrolle.

Gearbeitet wurde bei  $20^\circ\text{C}$  mit einem Gasstrom von 40 l/h Strömungsgeschwindigkeit und Kohlenstoffmengen von 1–0,1 g. Die Dauer einer Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionskurve betrug je nach Einstellung des Uhrwerkes 4–9 h. Die Bedienung für eine Aufnahme von der Einwaage des Kohlenstoffs bis zum Entwickeln und Fixieren der Platte beansprucht höchstens eine  $\frac{1}{4}$  Stunde.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen einige der erhaltenen Kurven. Man sieht, daß die Adsorptionskurve und die Desorptionskurve auf eine große Strecke übereinstimmen, die Kurve also die Gleichgewichtswerte wiedergibt. Nur im Gebiet kleiner Drucke bis etwa 150 mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$  und nahe dem Sättigungsdruck (800 mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$ ) stimmen beide Kurven nicht überein. Hier war die gewählte Versuchsgeschwindigkeit (insgesamt 9 h) zu hoch — wie die Veränderung der Kurvenbilder bei verschiedener Versuchsgeschwindigkeit zeigte —, so daß die Einstellung des Gleichgewichts nicht erreicht wurde.

Durch entsprechende Verlangsamung des Uhrwerkes gelingt es auch in diesen Gebieten, mit der Apparatur die Gleichgewichtskurve aufzunehmen — vgl. die Gleichgewichtsisotherme bei Abbildung 4. Nur das Gebiet kleinster Drucke —  $< 25$  mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$  — läßt sich nicht aufnehmen, da in dem Moment, wo das T-Stück des  $\text{CCl}_4$ -Zweiges  $T_2$  die Wasseroberfläche erreicht, auf

diesen Zweig bereits der Druck der Oberflächenspannung des Wassers im Niveaugefäß N wirkt.

Für den Vergleich der Unterschiede der verschiedenen Kohlenstoffe und ihrer Veränderung bei der Aktivierung genügt aber die schnell und bequem auszuführende Aufnahme der Isothermen in der vorliegenden Art, da es in erster Linie auf die Bestimmung der maximal adsorbierbaren Mengen ankam. Das Gebiet kleiner Drucke wurde dabei nicht berücksichtigt.

Die Schleife der Kurven in der Nähe des Sättigungsdruckes ist durch die Kapillarkondensation bedingt, was schon die in diesem Teil zur Abszisse konvexe Krümmung der Adsorptionskurve zeigt. Die Schleife entspricht aber keiner echten Hysterese. Adsorptions- und Desorptionskurve decken sich, wenn man die Apparatur genügend langsam laufen läßt. Die Gleichgewichtskurve der Kapillarkondensation, die besonderen Aufnahmen entnommen wurde, verläuft in der in die Abbildungen 2 u. 3 eingezeichneten punktierten Linie. Doch läßt sich bei konstanter Versuchsgeschwindigkeit aus der Größe der Schleife die Größe der Kapillarkondensation abschätzen.

Die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an verschiedenen Kohlenstoffen.

Die Abbildungen 4 bis 8 bringen die Durchzeichnungen der aufgenommenen Adsorptionsisothermen. Bei den Aktivkohlen unterscheiden sich die zur Adsorption von Dampf speziell hergestellten Kohlenstoffe, Aktivkohle und Gasmaskenkohle von den zur Reinigung von Flüssigkeiten verwendeten Kohlenstoffen Carboraffin und Supranorit durch den fast horizontalen Verlauf der Isothermen. Die Adsorption hat also schon bei kleinen Drucken den Endzustand erreicht. Die Kapillarkondensation ist bei allen Aktivkohlen verhältnismäßig klein.

Dabei ist zu beachten, daß die von uns ausgeführte Reinigung der Kohlen auf  $> 96\%$  C die ursprünglichen Eigenschaften nicht verändert, die Isothermen der unbehandelten Kohlen (vgl. Abb. 2) geben qualitativ dasselbe Bild und die gleichen Unterschiede zwischen Gasmaskenkohle und Carboraffin.

Bei Acetylenruß, Kohlenoxydkohlenstoff und den Graphiten ist die Adsorption wesentlich geringer. Sie ist aber auch bei Ceylongraphit noch einwandfrei zu beob-

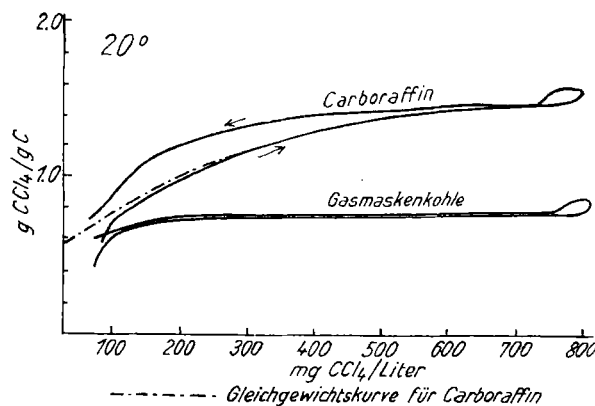


Abb. 4.

achten. Dafür ist die Kapillarkondensation verhältnismäßig groß. Die zum Vergleich aufgenommene Isotherme von feinem Quarzsand von etwa gleicher Korngröße wie der verwendete Ceylongraphit zeigt, daß auch an dem Quarzsand, der fast keine Adsorption zeigt, eine beträchtliche Kapillarkondensation erfolgt. Die Kapillarkondensation erfolgt ja immer dann, wenn der Dampf sich in Hohlräumen des adsorbierenden Stoffes kondensieren

kann und als Flüssigkeit in diesen Kapillaren infolge einer nach innen gekrümmten Meniskusoberfläche einen erniedrigten Dampfdruck hat, so daß der flüssige Zustand unterhalb des Sättigungsdruckes existenzfähig ist. Die Kapillarkondensation unterrichtet uns bei den vorliegenden Kohlenstoffen über die Anzahl und Größe der vorhandenen Kapillarräume. Beim Quarzsand sind diese Kapillarräume mit den Zwischenräumen der einzelnen Körner des Pulvers identisch.

Es ist immer wieder versucht worden, die Adsorption von Dämpfen an Kohlenstoff restlos auf Kapillarkondensation zurückzuführen. Erst vor kurzem hat *Kubelka*<sup>5)</sup> in einer ausgedehnten Untersuchung diese Annahme zu beweisen versucht. Trotz der überraschenden Übereinstimmung der von *Kubelka* nach der *Thomson*schen Formel aus verschiedenen adsorbierten Dämpfen für denselben Kohlenstoff berechneten Kapillarstrukturkurve möchten wir uns dieser Ansicht nicht anschließen, sondern nehmen wie *Ruff*<sup>6)</sup> an, daß die Adsorption von Dämpfen wie die von gelösten Stoffen gleichermaßen zur Bildung einer nicht flüssigen Oberflächenbedeckung führt. Dafür spricht, daß auf allen unseren Aufnahmen das Gebiet der Kapillarkondensation deutlich von dem der Adsorption getrennt erscheint: die Adsorption ist zum größten Teil schon bei einer Konzentration von 150 mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$  beendet, während die Kapillarkondensation erst bei über 550 mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$  deutlich einsetzt. Die Adsorptionsisotherme ist fast stets konkav zur Abszisse gekrümmt. Die Kapillarkondensationskurve ist stets stark konvex gekrümmt. Zudem führt die Annahme von *Kubelka*, daß die bedeutende Adsorption der Aktivkohlen bei kleinsten Drucken auch auf Kapillarkondensation beruht, bei Anwendung der *Thomson*schen Gleichung zu dem Ergebnis, daß ein großer Teil des adsorbierten Dampfes in Kapillaren von unter 10 Å Dmr. aufgenommen werden müßte. In solchen dünnen Kapillaren finden bestenfalls nur noch einige Moleküle des Dampfes nebeneinander Platz, so daß

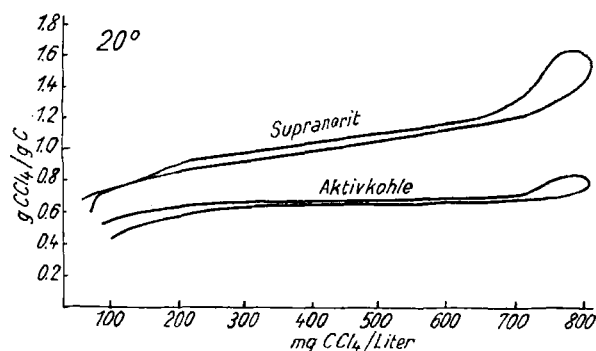


Abb. 5.

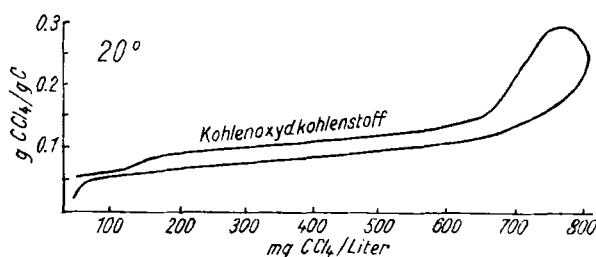


Abb. 6.

die Ausbildung eines Meniskus nicht mehr erfolgen kann und somit auch die *Thomson*sche Gleichung nicht mehr angewendet werden darf.

Wir sind der Meinung, daß Kapillarkondensation nur bei hohen Drucken nahe dem Sättigungsdruck erfolgt und

<sup>5)</sup> *Kubelka*, Kolloid-Ztschr. 55, 129 [1931].

<sup>6)</sup> *O. Ruff* u. *G. Rösner*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 411 [1927].

daß die Bindung der bei kleinen Drucken an Kohlenstoff adsorbierten großen Mengen von Dampfmolekülen zur Ausbildung einer zweidimensionalen Bedeckungsschicht führt, die den von *Langmuir* und *Volmer* entwickelten Vorstellungen entspricht und die durch Oberflächenkräfte festgehalten wird, die den *van der Waalss*chen Kräften verwandt sind<sup>7)</sup>. Bildet die Oberfläche sehr enge Spalten, wie sie zum Beispiel zwischen den wenig über Molekülgröße messenden Kristallen der Aktivkohlen vorliegen

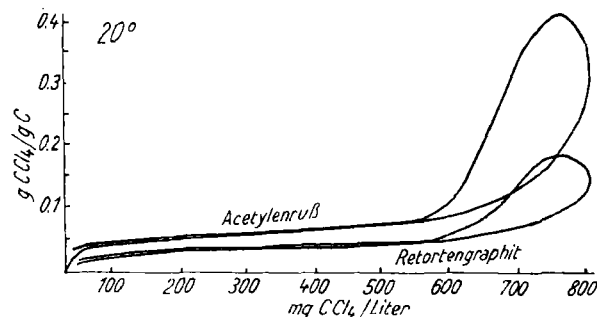


Abb. 7.

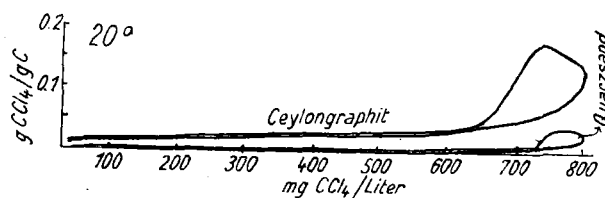


Abb. 8.

dürften (s. weiter unten), so können vielleicht die an gegenüberliegenden Wänden adsorbierten Moleküle sich so nahe kommen, daß eine Art flüssiger Ausfüllung erfolgt; entscheidend ist aber auch hierbei die Anziehungskraft der Oberfläche, und nicht die der adsorbierten Moleküle aufeinander. Daß für die eigentliche Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff nicht die Kondensation zur flüssigen Phase die Ursache ist, dafür spricht auch, daß die Adsorption von  $\text{CCl}_4$  an unserem Kohlenstoff durchaus entsprechend der von Phenol und Methylenblau aus wässriger Lösung erfolgt, die beide bei den Versuchsbedingungen im reinen Zustand fest und nicht flüssig sind, also auch nicht an der Kohlenstoffoberfläche flüssige Kondensate bilden können.

In der Tabelle sind die an denselben Kohlenstoffen aus wässriger Lösung adsorbierten Mengen Phenol oder Methylenblau in Vergleich gesetzt mit den adsorbierten Mengen Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Bestimmung der adsorbierten Mengen  $\text{CCl}_4$  wurde aus den Kurven der Wert für eine Dampfkonzentration von 650 mg  $\text{CCl}_4/\text{l}$  entnommen. Dieser Wert gibt etwa den Endwert der Adsorption an und ist bei den Aktivkohlen noch nicht durch die Kapillarkondensation beeinflusst; bei den anderen Kohlenstoffen läßt er sich genügend genau aus dem Verlauf der Adsorptionskurve bei niedrigen Drucken extrapolieren.

Die Bestimmung der adsorbierten Mengen Phenol und Methylenblau wurde nach der bekannten Methode von *Ruff*<sup>8)</sup> bzw. *Berl*<sup>9)</sup> ausgeführt. Diese geben gleichfalls Werte, die dem Endwert der Adsorption nahekommen.

Die Tabelle zeigt, daß bei allen Kohlenstoffen die adsorbierten Mengen von Phenol, Methylenblau und Tetrachlorkohlenstoff etwa im gleichen Verhältnis

<sup>7)</sup> Vgl. besonders die Arbeiten von *Polanyi* u. *London*, Naturwiss. 18, 1099 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. B 11, 222 [1930]; Trans. Faraday Soc. 28, 316 [1932].

<sup>8)</sup> Nach *O. Ruff*, Ztschr. angew. Chem. 38, 1164 [1925], ausgeführt mit 0,1 g C auf 10 cm<sup>3</sup> einer 1%igen Phenollösung.

<sup>9)</sup> Nach *E. Berl* u. *W. Herbert*, ebenda 43, 904 [1930], ausgeführt mit 0,1 g C auf 60 cm<sup>3</sup> einer 0,15%igen Methylenblaulösung.

stehen<sup>10)</sup>. Dagegen zeigt Acetylenruß eine verhältnismäßig viel größere Kapillarkondensation nahe dem Sättigungsdruck als die Aktivkohlen — vgl. Abb. 4 bis 8. Ähnliche Abweichungen wären auch für die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff bei kleinen Drucken zu erwarten, wenn auch hier eine Kapillarkondensation wirksam wäre.

Wir möchten unterscheiden zwischen der eigentlichen Adsorption, bei der die Kräfte, die die Oberfläche des adsorbierenden Stoffes auf die adsorbierten Moleküle ausübt, entscheidend sind — ihr Betrag läßt uns die Größe der gesamten für die zu adsorbierenden Moleküle erreichbaren Oberfläche des adsorbierenden Stoffes kennenlernen — und zwischen der Kapillarkondensation, für die die Anziehungskraft der sich zur Flüssigkeit kondensierenden Dampfmoleküle aufeinander entscheidend ist — ihr Auftreten macht uns die verhältnismäßig grobe Kapillarstruktur des adsorbierenden Stoffes sichtbar.

Die Kapillarkondensation setzt dabei erst ein, nachdem die Innenwände der Kapillare durch adsorbierte Moleküle bedeckt sind.

#### Verhalten der Kohlenstoffe bei der Aktivierung<sup>11)</sup>.

In dieselbe Tabelle sind die Adsorptionswerte für die aktivierten Kohlenstoffe eingetragen. Die Aktivierung erfolgte durch gleichmäßiges Abbrennen mit CO<sub>2</sub> bei etwa 900°. Der Abbrand — vgl. Spalte 2 der Tabelle — wurde bis zu etwa 50% durchgeführt. Die CCl<sub>4</sub>-Adsorptionsisothermen der Kohlenstoffe behalten dabei den gleichen Charakter, so daß auf ihre besondere Wiedergabe verzichtet wird. Auch bei den aktivierten Kohlenstoffen geht die Adsorption von CCl<sub>4</sub> der von Methylenblau und Phenol gut parallel.

Betrachten wir die Veränderung des Adsorptionsvermögens bei den einzelnen Kohlenstoffen durch die Aktivierung, so heben sich deutlich drei Gruppen heraus:

<sup>10)</sup> Bei Ceylongraphit ist die Adsorption von Phenol und Methylenblau nicht mehr gemessen worden, da diese Werte sehr unsicher werden.

<sup>11)</sup> In Ergänzung unserer früheren Versuche, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 197 [1932].

Bei den Aktivkohlen und dem Kohlenoxydkohlenstoff wächst das Adsorptionsvermögen um bestenfalls das Doppelte. Bei Acetylenruß steigt das Adsorptionsvermögen um über das Fünffache. Bei Ceylongraphit und Retortengraphit bleibt das Adsorptionsvermögen erhalten oder nimmt ab<sup>12)</sup>. Diese verschiedenartige Änderung des Adsorptionsvermögens stimmt mit der Änderung der katalytischen Leistung bei der Aktivierung überein<sup>13)</sup> — vgl. die in Spalte 6 eingetragenen Werte. Dabei ist die katalytische Leistung definiert durch die Menge Bromwasserstoff in Millimolen, die der Kohlenstoff bei bester Ausnützung bei 150° aus einem bei 0° mit Bromdampf gesättigten Wasserstoffstrom von Atmosphärendruck zu bilden vermag. Daß Adsorptionsvermögen und katalytische Leistung so gut parallel gehen, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß beide von der Oberfläche der den Kohlenstoff bildenden Graphitkristalle ausgeübt werden.

Schwarzer Kohlenstoff jeder Art, sofern er nur wirklich elementarer Kohlenstoff ist, besteht nach unserer heutigen Kenntnis aus Graphitkristallen. Dies ist durch unsere früheren Arbeiten genügend belegt worden<sup>14)</sup> und zudem durch Untersuchungen von *Berl* und von *Arndt* und besonders von *Trendelenburg*<sup>15)</sup> durch Untersuchung mit Elektronenstrahlen bestätigt worden. Die großen Unterschiede der verschiedenen Erscheinungsformen beruhen im wesentlichen auf der verschiedenen Größe der Graphitkristalle und auf der Art, wie sie zu kristallinen

<sup>12)</sup> Die Abnahme des Adsorptionsvermögens von Ceylongraphit bei der Aktivierung ist auch von *N. Bach* und *J. Lewilin* beobachtet worden. Kolloid-Ztschr. 64, 22 [1933].

<sup>13)</sup> Die Werte sind unseren früheren Versuchen entnommen. Die experimentelle Bestimmung siehe Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 197 [1932].

<sup>14)</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei *U. Hofmann*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1821 [1932].

<sup>15)</sup> *E. Berl*, *K. Andress*, *L. Reinhardt*, *W. Herbert*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 273 [1932]. *E. Berl* u. *L. Reinhardt*, ebenda 166, 81 [1933], die sogar an Aktivkohle quantitativ dieselben Kristallgrößen messen, wie wir sie in Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 401, veröffentlicht haben. *K. Arndt* u. *A. Pollack*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 201, 81 [1931]. *F. Trendelenburg*, Naturwiss. 21, 173 [1933]; Ztschr. techn. Physik 14, 489 [1933]; vgl. auch *Ch. Mongan*, Helv. phys. Acta 5, 341 [1932].

Tabelle. Aktive Eigenschaften und Kristallgröße der Kohlenstoffe.

	Abbrand %	Adsorptionsvermögen gegen			Katalytische Leistung mMol HBr g C u. Srd.	Kristallgröße*)		Oberfläche		
		CCl <sub>4</sub>	Phenol	Methylenblau		Durchmesser in Å	Höhe in Å	berechnet aus der Kristallgröße Gesamt- oberfläche	Prismen- fläche	geschätzt aus der Methylenblau- adsorption
		in g/g C						in m <sup>2</sup> /g		in m <sup>2</sup> /g
Gasmaskenkohle . . . . .	0	0,75	0,32	0,35	12	20	10	1870	940	350
Gasmaskenkohle, aktiviert . . .	40	1,5	0,51	0,60	15	17	8	2200	1100	680
Aktivkohle . . . . .	0	0,65	0,26	0,25	10	25	10	1700	760	250
Aktivkohle, aktiviert . . . . .	42	1,5	0,50	0,50	14	18	8	2300	1070	520
Carboraffin . . . . .	0	1,4	0,33	0,49	10	23	9,5	1800	820	500
Carboraffin, aktiviert . . . . .	40	2,2	0,47	0,65	14	19	7	2400	1000	700
Supranorit . . . . .	0	1,1	0,40	0,47	14,5	26	7	2000	700	480
Supranorit, aktiviert . . . . .	48	2,3	0,54	0,68	16	24	7	2200	800	780
Kohlenoxydkohlenstoff . . . . .	0	0,10	0,015	0,02		ca. 160	ca. 160	ca. 170	ca. 120	20
Kohlenoxydkohlenstoff, aktiviert	60	0,17	0,036	0,04		ca. 160	ca. 160	ca. 170	ca. 120	40
Acetylenruß . . . . .	0	0,07	0,02	0,04	0,6	26	15	1360	700	40
Acetylenruß, aktiviert . . . . .	36	0,45	0,11	0,14	3,0	22	15	1440	850	150
Retortengraphit . . . . .	0	0,07	—	0,02	0,4	37	42	710	495	20
Retortengraphit, aktiviert . . .	36	0,07	—	0,02	0,3	37	42	710	495	20
Ceylongraphit . . . . .	0	0,03	—	—	0,08	∞	200			
Ceylongraphit, aktiviert . . . . .	39	0,015	—	—	0,04	∞	200			

\*) Als Gestalt der Kohlenstoffkristalle wird die hexagonaler Prismen mit abgerundeten Prismenkannten (Zylinder) angenommen. Die Kristallform ist also durch Höhe und Durchmesser gegeben.

Aggregaten zusammengelagert sind. In geringem Maße können noch die Form der Kristalle und vielleicht auch bei sehr kleinen Kristallen geringe Abweichungen vom Idealtyp des Graphitgitters von Einfluß sein. Doch haben wir einen Einfluß dieser Art noch nicht feststellen können. Er ist jedenfalls so gering, daß wir ihn hier nicht zu berücksichtigen brauchen.

Bei der katalytischen Wirkung reagieren unseres Erachtens chemische Bindungen der Kohlenstoffoberfläche, z. B. wird bei der Bromwasserstoffsynthese ein Kohlenstoffoberflächenbromid gebildet, das dann mit dem Wasserstoff reagiert. Hierbei sind nur einzelne besonders exponierte Atome der Kristalloberfläche wirksam, wahrscheinlich dieselben, die die sauren Oberflächenoxyde<sup>16)</sup> zu bilden vermögen. Dieselben Atome binden den Schwefel bei den *Wibautschen* Oberflächen-sulfiden<sup>17)</sup>. Bei der Adsorption werden dagegen keine chemischen Bindungen betätigt. Hier wirkt die Kohlenstoffoberfläche, und zwar wahrscheinlich die der Begrenzungsflächen senkrecht zu den Schichtebenen (Prismenflächen des hexagonalen Graphitkristalls), in denen wir uns die freien Valenzen der C-Atome durch Doppelbindung oder durch basisch<sup>18)</sup> wirkende Oberflächenoxyde abgesättigt denken.

Bei Ceylonthronit sind die Kristalle so groß, daß die beim Mahlen erzeugten Körner aus Einkristallen bestehen. Die langsame Oxydation zerstört nun bevorzugt die mittleren und kleinen Einkristallkörner, so daß die gröberen mit der relativ geringeren Oberfläche zurückbleiben. Zudem hat die Untersuchung an mikroskopisch sichtbaren Einkristallen ergeben, daß die Aktivierung die Basisfläche dieser Kristalle glättet<sup>18)</sup>, insbesondere unvollständige Schichtebenen entfernt, so daß die Anzahl der in den Prismenflächen liegenden, bei der Adsorption wirksamen Atome sinkt. Zugleich werden die besonders exponiert liegenden Atome entfernt, so daß die katalytische Leistung zurückgeht.

Bei Retortenthronit bestehen die Körner aus einem dichten lückenlosen Gefüge von sehr kleinen Kristallen. Für die Adsorption kommt aber nur die Oberfläche der wenigen in der Oberfläche der Körner liegenden Kristalle zur Wirkung. Daher die starke Differenz zwischen aus der Kristallgröße berechneter und aus dem Adsorptionsvermögen schätzbarer Oberfläche (vgl. Spalte 10 u. 11 in der Tabelle). Die Aktivierung zehrt wieder die kleinen und mittleren Körner bevorzugt auf, reißt aber dabei auch in die Kornoberfläche Lücken dadurch, daß sie einzelne Kristalle herausbrennt oder die Spalten zwischen den Kristallen vertieft. So kann unter Umständen auch die erreichbare Oberfläche und damit das Adsorptionsvermögen vergrößert werden, wie es *Bach* und *Lewilin* bei Retortenthronit und dem ihm verwandten Elektrodenthronit gefunden haben. Da aber die Oberfläche der einzelnen außen liegenden Kristalle geglättet wird, wird die Zahl besonders exponierter und reaktionsfähiger Atome vermindert und damit die katalytische Leistung verringert.

Bei der Aktivierung der Aktivkohlen haben wir die Änderung der Größe und Form der Einzelkristalle röntgenoptisch aus der Halbwertsbreite der Interferenzen

<sup>16)</sup> Über basisch und sauer reagierende Oberflächenoxyde vgl. *A. Frumkin*, Kolloid-Ztschr. 51, 123 [1930]. *H. Krutz* u. *G. de Kadt*, ebenda 47, 44 [1929]. *J. M. Kolthoff*, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4473 [1932]. *Bruns*, *Maximowa* u. *Pos*, Kolloid-Ztschr. 63, 286 [1933].

<sup>17)</sup> Vgl. *Wibaut*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 121 [1930]. Eigene Untersuchungen mit *P. Nobbe* werden wir demnächst veröffentlichen.

<sup>18)</sup> Vgl. die Abbildungen in Die Gasmaske 5, 133 [1933].

nach den von *v. Laue*<sup>19)</sup> und von *Brill*<sup>20)</sup> angegebenen Methoden untersucht und gefunden, daß die Kristalle allgemein verkleinert werden — vgl. die in der Tabelle Spalte 7 u. 8 angegebenen Werte<sup>21)</sup>. Die hierdurch bedingte Vergrößerung der Oberfläche — Spalte 9 u. 10 — kann aber die Steigerung der aktiven Eigenschaften nicht erklären, denn diese ist viel bedeutender, wie die in Spalte 11 angegebene, aus der Methylenblauadsorption<sup>22)</sup> geschätzte wirksame Oberfläche zeigt. Diese Steigerung der aktiven Eigenschaften muß andere Ursachen haben.

Die Aktivkohlen sind nicht lose Gemenge von einzelnen Kristallen — diese würden ja infolge ihres geringen Gewichtes von etwa 10–20 g als Staub in der Luft schweben —, sondern sind miteinander in lockerer Fügung zu Körnern verbunden, nicht zu dichten großen Körnern, sondern zu schwammartigen Gebilden, deren Inneres durch Poren zugänglich ist. Diese Körner allein sind mikroskopisch sichtbar. Je lockerer das Gefüge, je größer die Poren sind, um so mehr kommt auch die Oberfläche der im Inneren der Körner liegenden Kristalle bei der Adsorption zur Geltung. Die Aktivierung bewirkt nun durch Zerstörung einzelner Kristalle — der Gesamtabbrand ist ja viel größer, als der aus der Abnahme der Größe der übrigbleibenden Kristalle sich ergebende Wert — und Verkleinerung der übrigbleibenden Kristalle eine Auflockerung der Körner und damit eine Erweiterung der Poren, so daß die im Inneren liegenden Kristalle von dem zu adsorbierenden Stoff besser erreicht werden können<sup>23)</sup>.

Die Aktivierung kann im Idealfall so weit führen, daß sie die Oberfläche aller Kristalle für die Adsorption erreichbar macht. Sie wird darum eine um so größere Steigerung des Adsorptionsvermögens bewirken, je dichter vorher die Kornstruktur des Kohlenstoffs war. Dies ist besonders bei Acetylenruß der Fall, der beim Verkoken zusammengesintert war<sup>24)</sup>, wie die große Differenz zwischen der bei der Adsorption wirksamen mit Methylenblau gemessenen und der aus der Kristallgröße berechneten Oberfläche im inaktivierten Zustand zeigt.

Bei den Aktivkohlen und bei Kohlenoxydkohlenstoff ist schon im inaktivierten Zustand die Kornstruktur verhältnismäßig locker, so daß die Aktivierung das Adsorptionsvermögen nicht mehr so bedeutend steigern kann. Bei den Aktivkohlen wird ja auf die Erhaltung einer lockeren Struktur bei der Darstellung größte Rücksicht genommen. Beim Kohlenoxydkohlenstoff ist die Möglichkeit des Zusammensinterns zu dichten Körnern sehr gering, da die Kristalle einzeln bei tiefer Temperatur (500°) aus zerfallenden Carbide-Kristallen ( $\text{Fe}_2\text{C}$ )<sup>25)</sup> abgeschieden werden.

<sup>19)</sup> *M. v. Laue*, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 64, 115 [1926].

<sup>20)</sup> *R. Brill*, vgl. Kolloid-Ztschr. 55, 164 [1931].

<sup>21)</sup> Diese Werte sind neuen, noch sorgfältigeren, gemeinsam mit *D. Wilm* ausgeführten Messungen entnommen, die demnächst veröffentlicht werden. Sie unterscheiden sich nur wenig von den in Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 401 [1932] angegebenen Werten.

<sup>22)</sup> Da die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff und Phenol der von Methylenblau gut parallel geht, sind hier nur die aus dieser, verhältnismäßig am zuverlässigsten, geschätzten Werte angegeben. Über die Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche aus der Methylenblauadsorption vgl. *E. Berl* u. *W. Herbert*, Ztschr. angew. Chem. 43, 904 [1930].

<sup>23)</sup> Diese Auflockerung der Körner ist an der bekannten und durch eigene Messung bestätigten Verringerung des Schüttgewichts deutlich zu erkennen.

<sup>24)</sup> Näheres hierüber bei *U. Hofmann* u. *E. Groll*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1257 [1932], und in den demnächst mit *D. Wilm* veröffentlichten Untersuchungen.

<sup>25)</sup> *U. Hofmann* u. *E. Groll*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 414 [1930].

Bei der Steigerung des Adsorptionsvermögens von Aktivkohlen durch die Aktivierung spielt also die Änderung der Kornstruktur die maßgebende Rolle. Der daneben mögliche Einfluß der Änderung der Form und Größe der Einzelkristalle ließ sich noch nicht nachweisen. Eine Glättung der Einzelkristalle bei der Aktivierung in dem Sinne, daß besonders exponierte Einzelatome entfernt werden, scheint aber auch hier zu erfolgen, denn die katalytische Leistung wächst bei der Aktivierung immer in geringerem Maß als das Adsorptionsvermögen. Vgl. Spalte 6<sup>26)</sup>.

Die bei der Aktivierung bedeutsamen Poren und Hohlräume der Körner sind verschieden von den Poren und Hohlräumen, in denen bei hohen Drucken die Kapillarkondensation erfolgt. Jene sind so eng, daß sie u. U. größeren Molekülen den Weg versperren, während sie kleinere aufnehmen, wie die Umkehr der Traubeschen Regel an Zuckerkohle nach E. Landt<sup>27)</sup> und anderen Forschern zeigt. Diese müssen dagegen so groß sein, daß so viele Moleküle nebeneinander Platz haben, daß der Flüssigkeitsmeniskus sich ausbilden kann.

Ob die Adsorption nur an den Prismenflächen, das sind die Begrenzungsflächen senkrecht zu den Schichtebenen, erfolgt oder ob die Gesamtoberfläche wirksam ist, können wir noch nicht exakt entscheiden. Wir halten es in Erwägung der Bindungsverhältnisse im Graphitgitter<sup>28)</sup> für wahrscheinlich, daß nur die Prismenflächen reagieren, und sehen in der Übereinstimmung der fett gedruckten Oberflächenwerte in Spalte 10 und 11 eine allerdings mit Vorsicht aufzunehmende Bestätigung. Würde die Gesamtoberfläche adsorbieren, so sollten die Basisflächen andere adsorbierende Eigenschaften zeigen als die Prismenflächen, und einen dieserart uneinheitlichen Verlauf zeigt keiner der bisher untersuchten Adsorptionsvorgänge an Kohlenstoff.

Unsere Ansicht findet eine Stütze in der Annahme von Berl<sup>29)</sup>, daß die Randatome der Schichtebenen (die ja in der Prismenfläche liegen) die Adsorption bewirken. Wir stimmen seiner Ansicht zu, daß solche Randatome auch in den Basisflächen liegen können, nämlich dann, wenn die abschließende Basisfläche Löcher und Risse hat. In diesem Sinne können auch die Basisflächen adsorbierend wirken. Die Menge der an solchen Störungsstellen der Basisflächen adsorbierten Moleküle muß aber immer klein bleiben gegenüber der an den Prismenflächen adsorbierten. Für unwahrscheinlich halten wir aber die Annahme von Berl, daß die Adsorption nur von C-Atomen, die noch freie Valenzen besitzen, ausgeübt wird, denn chemische Bindungen werden bei der uns hier beschäftigenden reversiblen Adsorption von Molekülen im Gegensatz zu der Bildung von Oberflächenverbindungen und den katalytischen Vorgängen nicht betätigt. Auch die Aktivierung läßt sich unserer Meinung nach nicht allein auf eine Vermehrung solcher Störungs-

<sup>26)</sup> Diese Entfernung der exponierten Atome kann vielleicht sogar so weit gehen, daß nach dem Aktivieren eine Abnahme der Fähigkeit, saure Oberflächenoxyde zu bilden, beobachtet wird (vgl. Bruns, l. c.) und daß das Bindungsvermögen der Oberfläche für Schwefel abnimmt (vgl. Wibaut, l. c.). Die Glättung der Einzelkristalle und die allmähliche Aufzehrung der kleineren Kristalle bei der Aktivierung kann u. U. dazu führen, daß das Adsorptionsvermögen nach sehr großem Abbrand wieder kleiner wird; vgl. Bruns u. Zarubina, Kolloid-Zschr. 65, 279 [1933].

<sup>27)</sup> Vgl. E. Landt u. W. Koop, Ztschr. Elektrochem. 37, 648 [1931].

<sup>28)</sup> Vgl. U. Hofmann u. A. Frenzel, Kolloid-Ztschr. 61, 302 [1932].

<sup>29)</sup> E. Berl u. L. Reinhardt, Ztschr. physikal. Chem. (A) 166, 81 [1933].

stellen am Einzelkristall zurückführen; viel eher glauben wir, daß die Zahl der Störungsstellen infolge Glättung des Einzelkristalls abnimmt, wie man es an Graphiteinkristallen unter dem Mikroskop sehen kann. Zudem müßte die Oxydation bei der Aktivierung gerade die Zahl der nach Berl inaktiven, mit Sauerstoff chemisch abgesättigten Randatome relativ vermehren.

Die röntgenoptisch beobachteten Veränderungen des Einzelkristalls bei der Aktivierung, die auch Berl bestätigt, sind zu gering, als daß sie die bedeutende Steigerung der aktiven Eigenschaften bei der Aktivierung erklären könnten. Hier überwiegen Veränderungen der Sekundärstruktur, der Struktur der aus den Einzelkristallen aufgebauten Körner, die ja auch den gewaltigen Unterschied im Adsorptionsvermögen dichter und lockerer zusammengefügt Kohlenstoffe von annähernd gleicher Kristallgröße, wie zwischen Retortengraphit und den Aktivkohlen, verstehen läßt.

### Volumenvergrößerung von Kohlenstoff bei der Adsorption.

Bei den Adsorptionsisothermen von Carboraffin und Kohlenoxydkohlenstoff und in geringem Maß bei Supranorit decken sich im mittleren Gebiet zwischen Dampfkonzentrationen von etwa 150 und 600 mg CCl<sub>4</sub>/l die Adsorptions- und Desorptionskurve nicht. Diese Hysterese ist nicht durch zu rasche Versuchsgeschwindigkeit bedingt, denn Adsorptions- und Desorptionskurve ändern ihre Werte nicht, wenn die Aufnahme in diesem Gebiet eine Stunde an einem Punkt gehalten wird. Belädt man dagegen nur bis zu 250 mg CCl<sub>4</sub>/l und nimmt dann die Desorption vor, so decken sich bei Supranorit und Kohlenoxydkohlenstoff Adsorptions- und Desorptionskurve vollständig; bei Carboraffin bleibt nur noch ein viel kleinerer Zwischenraum — vgl. die in Abb. 9 eingezeichneten Kurven. Dabei bleibt die Adsorptionskurve stets in identischer Lage.

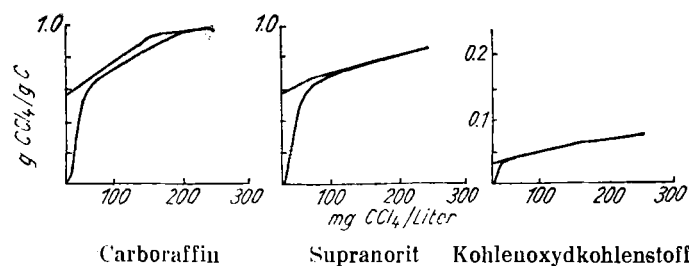


Abb. 9.

Vielleicht steht diese Beobachtung mit der oft beobachteten Volumenvergrößerung von Aktivkohlen bei der Adsorption<sup>30)</sup> in Zusammenhang. Wir stellen uns vor, daß bei sehr hohen Adsorptionsdrucken infolge des Druckes der adsorbierten Moleküle in der Adsorptionsschicht die Körner aufgeweitet werden, so daß Poren, die bisher nur in ihrem äußeren, weiteren Teil den zu adsorbierenden Molekülen den Eintritt erlaubten, jetzt auch in ihrem engeren Teil genügend aufgeweitet werden. Vielleicht ist überhaupt der auch bei CCl<sub>4</sub>-Konzentrationen über 250 mg CCl<sub>4</sub>/l noch ansteigende Verlauf der Adsorptionskurve dieser Kohlenstoffe auf eine solche Oberflächenvergrößerung durch die Adsorption zurückzuführen. Doch können hierfür auch Unterschiede im Adsorptionspotential infolge des Vorhandenseins besonders weiter Poren im Kern die Ursache sein<sup>31)</sup>, denn diese Kohlenstoffe besitzen auch das kleinste Schüttgewicht.

Bei geringer Weitung durch mittlere Adsorptionsdrücke schließen sich bei der Desorption die Poren wieder reversibel. Nach sehr starker Weitung bei hohen Adsorptionsdrücken bleiben die geweiteten Poren zunächst noch offen, bis sie sich bei kleinem Druck von etwa 150 mg CCl<sub>4</sub>/l wieder schließen, so daß die Desorptionskurve sich der Adsorptionskurve wieder anschmiegt, wie die Kurven der Abb. 9 es zeigen.

<sup>30)</sup> Vgl. z. B. Bangham, Fakhoury u. Mohamed, Proc. Roy. Soc., London (A) 138, 162 [1932].

<sup>31)</sup> Vgl. M. Polanyi, l. c.



Da diese Hysterese sich bei Supranorit und Kohlenoxydkohlenstoff direkt an die Kapillarkondensation anschließt, erscheint es möglich, daß die Kapillarkondensation besonders weitend auf das Kohlenstoffkorn wirken kann. Danach sollte man sich vorstellen, daß die weiten Hohlräume, in denen die Kapillarkondensation erfolgt, sich kontinuierlich bis in engste Spalten fortsetzen, in die im ungeweiteten Zustand keine Moleküle eindringen können.

Bei den Gasadsorptionskohlen Aktivkohle und Gasmaskenkohle findet eine solche Oberflächenvergrößerung bei der Adsorption nicht statt. Diese Kohlen wären sonst ja auch als Filterkohlen ungeeignet, da eine Volumenvermehrung zur Verstopfung des Filters führen kann.

Kurz möchten wir noch auf den besonderen Verlauf der Isotherme bei Silicagel hinweisen (Abb. 10).

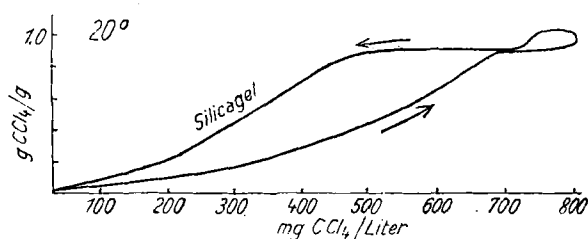


Abb. 10.

Hier zeigt die Adsorptionskurve erst im Gebiet mittlerer Drucke einen starken Anstieg und dementsprechend eine zur Abszisse konvexe Krümmung. Die Desorptionskurve bildet darüber eine starke Hysteresisschleife. Denselben Verlauf zeigen die von zahlreichen Forschern<sup>32)</sup> beschriebenen Adsorptionskurven von Wasserdampf an Aktivkohle.

Diese konvexe Krümmung läßt sich nach Polanyi darauf zurückführen, daß bei der Adsorption die Anziehung der adsorbierten Moleküle aufeinander eine bedeutende Rolle spielt. Es ist charakteristisch, daß dieser Verlauf gerade in den Fällen auftritt, in denen der adsorbierende Stoff den zu adsorbierenden schlecht adsorbiert und von seiner Oberfläche leicht verdrängen läßt. In diesen Fällen bestimmt die Anziehungskraft der adsorbierten Moleküle aufeinander das Bild der Adsorption.

Dagegen ist bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an Kohlenstoff die Anziehungskraft der Kohlenstoffoberfläche auf die Tetrachlorkohlenstoffmoleküle für den Verlauf der Adsorption entscheidend. Darum steigt die Adsorptionsisotherme schon bei kleinsten Drucken steil an und krümmt sich dann ent-

<sup>32)</sup> Vgl. W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 100, 34 [1917]. E. Berl u. K. Andress, Ztschr. angew. Chem. 34, 377 [1921]. P. Kubelka, Kolloid-Ztschr. 55, 129 [1931].

sprechend der zunehmenden Bedeckung der Oberfläche konkav zur Abszisse. Erst wenn die Kohlenstoffoberfläche bedeckt ist, kommen bei hohen Drucken wieder die anziehenden Kräfte der Tetrachlorkohlenstoffmoleküle aufeinander zur Geltung und führen im Gebiet der Kapillarkondensation zur Bildung der flüssigen Phase.

### Zusammenfassung.

Es wird eine automatisch arbeitende Apparatur zur Aufnahme von Dampfadsorptionsisothermen beschrieben.

Mit dieser Apparatur wird die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an charakteristischen reinen Kohlenstoffpräparaten (Aktivkohlen, Kohlenoxydkohlenstoff, Ruß und Graphiten) untersucht.

Die Kapillarkondensation von  $\text{CCl}_4$  an Kohlenstoff findet erst in der Nähe des Sättigungsdruckes statt. Die mengenmäßig bedeutende Adsorption bei kleinen Drucken ist, entgegen Kubelka, nicht durch Kapillarkondensation zu erklären, vielmehr binden die Oberflächenkräfte des Kohlenstoffs die Dampfmoleküle zu einer zweidimensionalen Adsorptionsschicht, entsprechend der Langmuir-Volmerschen Vorstellung.

Das Adsorptionsvermögen der einzelnen Kohlenstoffe für  $\text{CCl}_4$  geht vor und nach der Aktivierung gut parallel dem Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe wie Methylenblau und Phenol.

Die Steigerung des Adsorptionsvermögens durch die Aktivierung beruht bei den Aktivkohlen nach vergleichender Betrachtung der Änderung der Kristallgröße auf einer Freilegung der vorher im Innern der aus den Kristallen aufgebauten Körner unvollständig zugänglichen Kristalloberfläche. Die Veränderung der Einzelkristalle, die wahrscheinlich zu einer Glättung der Kristalloberfläche führt, macht dabei sich nur in der geringeren Zunahme der katalytischen Leistung bemerkbar, die auf der Wirkung besonders exponierter Atome der Kristalloberfläche beruht.

Die Abnahme des Adsorptionsvermögens von feingemahlenem Ceylon-Graphit bei der Aktivierung beruht auf der Glättung der Oberfläche der hier freiliegenden Einzelkristalle und auf der rascher erfolgenden Aufzehrung der kleinen Kristalle.

Die im Gebiet mittlerer Drucke beobachtete Hysterese der Isothermen bei einigen Aktivkohlen wird in Verbindung gebracht mit der Volumenvermehrung bei der Adsorption und als Aufweitung der Kornporen des Kohlenstoffs gedeutet.

Der Deutschen Gasglühlicht Auer-Gesellschaft, insbesondere Herrn Dr. Engelhardt, sind wir für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung der Apparatur zu Dank verpflichtet. [A. 135.]

## Über das Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure und die quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen.

Von Priv.-Doz. Dr. E. WENDEHORST und Dipl.-Ing. E. KNOCH, Technische Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 5. Juli 1933.)

Die Ermittlung des prozentualen Anteils eines Kraftstoffs an Olefinen, Aromaten, Naphthenen und Paraffinen ist Gegenstand lebhafter Forschungstätigkeit gewesen. Die analytische Prüfung kann aber nur dann zu brauchbaren Resultaten führen, wenn der Verlauf der betreffenden Reaktionen vollkommen feststeht. Darauf ist bisher nicht hinreichend geachtet worden; sonst wären die so zahlreichen Befürwortungen und Verwerfungen der jeweils gleichen Methoden nicht denkbar. Es liegt aber im Wesen jeder quantitativen Untersuchungsmethode, daß die Nichteinhaltung genau gleicher Be-

dingungen Unstimmigkeiten verursacht, die das Verfahren selbst oft als unbrauchbar erscheinen lassen, wenn es von verschiedenen Experimentatoren durchgeführt wird. Der eine von uns<sup>1)</sup> hat darauf schon früher hingewiesen.

Als einfachstes Reagens zur Kraftstoffanalyse erschien, anlässlich einer Durcharbeitung der hauptsächlich gebräuchlichen Verfahren<sup>2)</sup>, die Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen. Die Methode hat zu-

<sup>1)</sup> Wendehorst, Ztschr. angew. Chem. 41, 567 [1928].

<sup>2)</sup> Wendehorst, noch unveröffentlicht.