

präparate auf Antiperniciosawirkung ungeeignet. 2. Anämien auf der Grundlage eines Nährschadens. Solche können entstehen durch Eisenmangel, Fehlen des extrinsic-Faktors, tryptophanarme Ernährung u. a. Dazu gehören die makrocytische tropische Anämie, die Milchanämie, die verschiedenen Diätanämien usw. Auch diese Gruppe von Anämien ist als Perniciosatest nicht brauchbar, da die Zahl der für die Blutbildung notwendigen Ernährungsfaktoren unbekannt ist. 3. Anämien durch Blockierung der Blutbildungsstätten, insbes. des Knochenmarks. Sie werden hervorgerufen einmal durch mangelnde Bildung des intrinsic-Faktors (Hämogenase) oder Überangebot von Giftstoffen für das Knochenmark, so daß die vorhandene Menge an Hämoglobin nicht zur Aufhebung der Sperre ausreicht (Perniciosa, Typhusanämie, vielleicht die Botrioccephalusanämie u. a.).

Man könnte gegen die Zusammenfassung der Perniciosa und Typhusanämie einwenden, daß letztere ja keinen irreparablen Schaden setzt, sondern nach Aufhören der Toxininjektionen wieder abklingt. Dagegen besteht bei der Perniciosa eine Primärerkrankung, die auch durch Leberpräparate nicht beseitigt werden kann. Dazu ist zu sagen, daß wahrscheinlich bei der Perniciosa noch eine Funktionsstörung auf konstitutioneller Grundlage hinzukommt, vielleicht derart, daß im Darm sich eine pathologische Darmflora entwickeln kann. Ob dabei die Minderproduktion

von Hämogenase oder das ungehemmte Einströmen von Giftstoffen das ausschlaggebende Moment ist, sei vorerst dahingestellt. Nach den Befunden bei der Typhusanämie gewinnt man allerdings mehr den Eindruck, daß das Überangebot an Toxin gleichzeitig auch zu verminderter Magensekretion führt und so fortlaufend eine Verschlimmerung des anämischen Zustandes herbeigeführt wird. Dann darf man aber auch nicht außer acht lassen, daß die Perniciosa eine Krankheit ist, die sich i. allg. über viele Monate entwickelt, während die experimentelle Typhusanämie nur nach Wochen zählt. Man gewinnt nach den bisherigen Befunden den Eindruck, daß, je länger die Typhustoxinanämie dauert, desto ähnlicher das Erscheinungsbild mit dem der menschlichen perniziösen Anämie wird.

Wenn wir auch nicht mit Sicherheit sagen können, daß der neue Typhusanämietest wirklich einen Test auf das Antiperniciosaprinzip darstellt, so scheinen uns die bisherigen Befunde zum mindesten aussichtsreich. Wenn man die vielen Enttäuschungen auf diesem Gebiet kennt, so wird man sehr vorsichtig. Ich kann heute nur sagen, daß wir hoffen, mit diesem Test auf den richtigen Wege zu sein. Mit der Gewinnung eines brauchbaren Tiertestes kann man erwarten, daß sich auch ein schnellerer Fortschritt auf dem Gebiet der Erforschung der Wirkstoffe der Leber gegen perniziöse Anämie einstellen wird. [A. 11.]

## Zur Bestimmung der Bindungsart in Adsorptionsmitteln<sup>1)</sup>

Von Dozent Dr. R. JUZA, Dipl.-Ing. R. LANGHEIM und Dipl.-Ing. H. HAHN

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Eingeg. 3. Mai 1938

Die neueren Anschauungen über Adsorptionsvorgänge unterscheiden eine physikalische und eine chemische Adsorption. Die sehr mannigfaltigen Vorgänge bei diesen Prozessen sind mit Hilfe vieler Methoden untersucht worden. Zunächst mit den klassischen Methoden der Gleichgewichtsdruckmessung und der Bestimmung der Adsorptionswärmen. In neuerer Zeit wurde u. a. auch die Beeinflussung der Elektronenemission von Metallen<sup>2)</sup>, der Lichtabsorption des adsorbierten Stoffes<sup>3)</sup> und der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von festen Oberflächen bei der Adsorption von Sauerstoff<sup>4)</sup> herangezogen. Untersuchungen der Elektronenbeugung an Oberflächen<sup>5)</sup>, die mit einem adsorbierten Stoff bedeckt waren, gaben in vielen Fällen unmittelbaren Einblick in den Aufbau solcher Oberflächen.

Frühere tensimetrische Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefel auf Kohlen verschiedener Art<sup>6)</sup> hatten uns einige eigene Beobachtungen über das Ineinandergreifen von chemischer und physikalischer Adsorption gebracht. Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob nicht die adsorbierten Stoffe infolge der besonderen Bedingungen, unter denen sie sich an den Oberflächen von festen Adsorbentien befinden, in gewissen Fällen eine andere magnetische Suszeptibilität haben als die freien Stoffe und ob man nicht, wenn solche Effekte vorhanden sind, etwas über die Art der Bindung der flüchtigen

Komponente an den Oberflächen fester Stoffe aussagen kann. In einer vorläufigen Mitteilung wurden einige Versuchsergebnisse veröffentlicht, die diese Frage zu bejahen schienen<sup>7)</sup>. Weitere Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, die mit etwas verbesserten Methoden und unter stärkerer Berücksichtigung störender Einflüsse durchgeführt worden sind, schließen sich diesen Ergebnissen an.

Es sollen drei Systeme besprochen werden: Die Adsorption von Brom durch aktive Kohle, von Brom durch aktive Kieselsäure und die Adsorption von Sauerstoff durch aktive Kohle. In allen diesen Fällen wurde festgestellt, daß die magnetische Suszeptibilität des Adsorbates (z. B. Kohle plus Brom) nicht mit der Suszeptibilität übereinstimmt, die man nach der Mischungsregel aus den Suszeptibilitäten des Adsorbens (Kohle) und des Adsorptivs (Brom) berechnet.

Bei den Untersuchungen wurden zwei Meßmethoden verwendet: Mit einer magnetischen Waage nach Gouy<sup>8)</sup> wurden die in zylindrischen Röhrchen eingeschlossenen Adsorbentien vor und nach der Adsorption gemessen. In einer zweiten Apparatur, die an anderer Stelle beschrieben werden soll, wurde die Messung des Adsorbens direkt in dem zu adsorbierenden Gas durchgeführt.

### 1. Kohle—Brom.

Die Untersuchung des Systems Kohle—Brom sei etwas ausführlicher beschrieben; vor allem soll auch besprochen werden, inwiefern der beobachtete Effekt durch Versuchsfehler gestört werden kann.

<sup>1)</sup> R. Juza u. R. Langheim, Naturwiss. 25, 522 [1937].

<sup>2)</sup> Die Arbeitsweise schließt sich an die Angaben von W. Klemm in „Magnetochemie“ 1936, S. 50 an.

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag auf dem X. internationalen Kongreß für Chemie in Rom am 16. Mai 1938.

<sup>2)</sup> I. Langmuir, Physic. Rev. 22, 357 [1923].

<sup>3)</sup> J. H. de Boer u. J. F. H. Custers, Z. physik. Chem. Abt. B. 21, 208 [1933].

<sup>4)</sup> J. H. de Boer u. H. H. Kraak, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 1103 [1937].

<sup>5)</sup> C. J. Davison u. L. H. Germer, Physic. Rev. 30, 705 [1927].

<sup>6)</sup> R. Juza u. W. Blanke, Z. anorg. allg. Chem. 210, 81 [1933].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Messung	Ein- waage Kohle	Ein- waage Brom	Brom/1 g Kohle	Länge der Substanz	$\Delta$ mg Kohle	$\Delta$ mg Brom gefunden	$\Delta$ mg Brom berechnet	$\chi$ Kohle gefunden	$\chi$ Brom gefunden	$\chi$ Kohle berechnet
1a	0,4084	0,0220	0,047	5,0	-3,688	+0,576	-0,059	-1,09	+3,62	-0,90
1b	0,4004	0,0220	0,047	5,0	6,181	0,962	0,098	1,09	3,58	0,90
2	0,4737	0,0409	0,090	6,7	3,688	0,535	0,059	1,09	3,58	0,92
3a	0,3852	0,0631	0,164	7,1	6,181	0,925	0,098	1,09	3,48	0,91
3b	0,3852	0,0631	0,164	7,1	3,084	0,730	0,098	1,21	2,84	0,89
4	0,4843	0,1070	0,221	7,2	5,184	1,210	0,150	1,21	2,80	0,89
5a	0,4722	0,1341	0,284	7,2	2,190	0,854	0,118	1,12	2,66	0,83
5b	0,4722	0,1341	0,284	7,2	3,081	1,387	0,198	1,12	2,58	0,84
6	0,4635	0,1708	0,380	7,0	2,199	0,810	0,118	1,12	2,54	0,85
7	0,3919	0,2081	0,518	7,1	3,081	1,380	0,198	1,12	2,50	0,85
8	0,4982	0,2820	0,566	7,0	2,821	1,071	0,198	1,20	1,90	0,68
9	0,3936	0,2067	0,677	7,3	4,748	1,714	0,331	1,17	1,91	0,67
10	0,7319	0,5526	0,714	6,8	3,048	1,160	0,248	1,27	1,60	0,67
11	0,4043	0,4251	0,800	6,8	5,085	1,925	0,415	1,26	1,68	0,69
12	0,7107	0,7442	1,047	6,85	3,043	1,101	0,248	1,27	1,61	0,71
					5,085	1,812	0,415	1,26	1,59	0,71
					2,685	1,010	0,336	1,12	1,11	0,59
					4,538	1,710	0,562	1,13	1,12	0,56
					2,070	0,620	0,380	1,04	0,60	0,54
					3,402	1,080	0,337	1,04	0,60	0,55
					2,080	0,804	0,537	1,16	0,58	0,61
					4,981	1,402	0,868	1,16	0,58	0,61
					2,001	0,540	0,487	1,08	0,41	0,50
					3,361	0,933	0,815	1,08	0,42	0,49
					4,009	1,118	1,071	1,05	0,40	0,49
					6,817	1,862	1,809	1,05	0,40	0,48
					2,821	0,710	0,832	1,07	0,82	0,48
					4,746	1,306	1,390	1,08	0,32	0,49
					3,967	0,855	1,444	1,06	0,22	0,44
					6,017	1,425	2,417	1,06	0,22	0,44

Die verwendete Kohle wurde durch Verkohlen von Saccharose (Schering-Kahlbaum p. a.) hergestellt und 1 h mit Wasserdampf, anschließend 6 h mit Chlor bei 900° aktiviert. Das Brom (Merck p. a.) war durch dreimalige Destillation gereinigt; die Grammsuszeptibilität dieses Broms war zu  $-0,37 \cdot 10^{-4}$  gefunden worden.

Die in das Meßröhrchen eingefüllte Kohle wurde 30 min bei 1000° entgast. Das zu adsorbierende Brom war zunächst in kleine, sehr dünnwandige Glasbombschen eingeschlossen und befand sich während des Entgasens in dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Röhrchens. Nach dem Entgasen wurde im Vakuum abgeschmolzen; anschließend wurde die magnetische Suszeptibilität der Kohle allein ermittelt. Hierauf explodierte man durch vorsichtiges Erhitzen das Brombombschen. Etwa 24 h, nachdem die Einwirkung des Broms auf die Kohle eingesetzt hatte, wurde die Suszeptibilität von Kohle plus adsorbiertem Brom gemessen.

Bei Messungen mit kleinen Brommengen war selbst nach 24 h das Brom nicht gleichmäßig über die Kohle verteilt, da das Brom von der obersten Kohleschicht festgehalten und infolge des sehr kleinen Dampfdruckes des adsorbierten Broms nur langsam an die tiefer liegenden Kohleschichten abgegeben wurde. In diesen Fällen war es erforderlich, die Kohle in dem Röhrchen, nach Explosion des Brombombschens, sorgfältig durchzuschütteln. Hierauf ließ man die Kohle vor der Messung noch 24 h zwecks weiterer Verteilung des Broms stehen.

Die Versuchsergebnisse<sup>9)</sup> sind in der Tabelle zusammengestellt; in Kolonne 4 ist angegeben, wieviel Gramm Brom pro Gramm Kohle adsorbiert worden sind. In Kolonne 6 sind die Milligramm angegeben, um die das Meßröhrchen bei Einschalten des magnetischen Feldes dank der diamagnetischen Suszeptibilität der Kohle leichter geworden ist; aus diesen Werten berechnen sich die in Kolonne 9 angegebenen Grammsuszeptibilitäten der Kohle. Es sind stets zwei Werte angegeben, da die Messungen mit zwei verschiedenen Feldstärken, 8420 und 10900 Gauß durchgeführt wurden. Bei den Suszeptibilitäten der Kohle fällt auf, daß die Werte der Messungen 2, 4 und 5 größer sind. In diesen Fällen wurde eine „regenerierte“ Kohle verwendet, d. h. eine Kohle, die schon zu einer Messung verwendet worden war. Diese Kohle wurde vor Durchführung des zweiten Versuches etwa 30 min bei 800° im Hochvakuum entgast. Die Rekristallisation der Kohle beim Erhitzen auf höhere Temperaturen äußert sich, wie von verschiedener Seite ausführlich untersucht<sup>10)</sup>, in einer Erhöhung der diamagnetischen Suszeptibilität. Auch die von

<sup>9)</sup> Die Zahlenangaben dieser Arbeit weichen in einigen Fällen von den Angaben unserer eingangs zitierten vorläufigen Mitteilung ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß erst eine große Zahl von Versuchen durchgeführt werden mußte, bevor alle Versuchsfehler ausgeschaltet waren.

<sup>10)</sup> K. S. Krishnan u. N. N. Ganguli, Nature **139**, 155 [1937].

uns gefundenen Schwankungen in der Suszeptibilität der Kohle dürften auf Unterschiede in der thermischen Vorbehandlung zurückzuführen sein.

In Kolonne 7 sind die Milligramme angeführt, um die sich die Wägungen nach der Adsorption von Brom von den Wägungen vor der Adsorption unterscheiden. Da Brom diamagnetisch ist, wäre zu erwarten gewesen, daß Kohle plus Brom um die in Kolonne 8 angegebenen berechneten Werte diamagnetischer sind als Kohle allein. Tatsächlich waren Kohle plus Brom um die in Kolonne 7 angeführten Werte weniger diamagnetisch.

Eine Fehlerquelle, die Störungen mit sich bringen kann, ist die unter Umständen ungleichmäßige Verteilung des Broms über die Kohle, auf die schon oben hingewiesen worden

ist. Es ist aber zu betonen, daß das Auftreten paramagnetischer Suszeptibilitäten durch ungleichmäßige Verteilung nicht vorgetauscht werden kann und daß man bei ungleichmäßiger Verteilung höchstens numerisch zu kleine paramagnetische Werte bekommt.

Der Vergleich der Kolonnen 7 und 8 zeigt, wie groß der beobachtete Effekt ist und wie weit er über der Reproduzierbarkeit der Messungen liegt. Bei der kleinen Feldstärke unterscheiden sich die gefundenen von den berechneten Werten um bis zu etwa 2 mg, bei den großen Feldstärken um 3,5 mg. Die Reproduzierbarkeit der magnetischen Messung ist etwa 0,005 bis 0,01 mg, die zweier Parallelmessungen mit verschiedener Schüttung (in der Tabelle mit a und b gekennzeichnet) etwa 0,05 mg. Der beobachtete Effekt übertrifft demnach die Genauigkeit der Messungen um ein Vielfaches.

Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse kann in doppelter Weise durchgeführt werden. Zunächst sei der nach dem folgenden auch wahrscheinlichere Fall besprochen, daß die Kohle vor und nach der Adsorption die gleiche Suszeptibilität

hat. Aus den Messungen berechnet man dann für Brom die in Kolonne 10 angegebenen Grammsuszeptibilitäten. Diese Werte stellen Mittelwerte  $\bar{\chi}$  über die in den Kohlepräparaten jeweils vorhandenen

Gesamtbrommengen dar. Man erhält im Gegensatz zur diamagnetischen Suszeptibilität des freien Broms durchweg paramagnetische Suszeptibilitäten. Diese  $\bar{\chi}$ -Werte sind in Abb. 1, Kurve A, dargestellt. Kurve B zeigt die Logarithmen der Suszeptibilitäten; sie soll eine bessere, naturgemäß auch noch unsichere Extrapolation auf die adsorbierte Brommenge Null ermöglichen. Die Extrapolation liefert für die ersten adsorbierten Brommengen etwa den Wert  $+3,8 \cdot 10^{-6}$ .

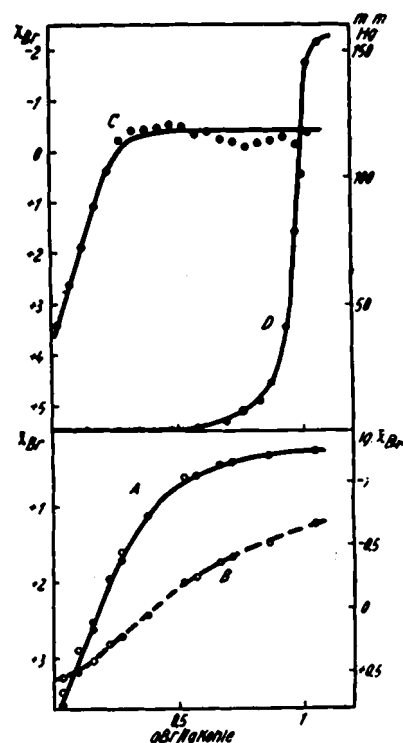


Abb. 1. Kohle—Brom.

Von Interesse waren ferner neben den gemessenen integralen Suszeptibilitäten  $\bar{\chi}$  auch die „differentiellen Suszeptibilitäten“  $\chi$ .<sup>1)</sup> Diese sind für Mengen von je 0,05 g Brom/1 g Kohle berechnet worden und in Kurve C der Abb. 1 eingetragen. Die Kurve zeigt, daß die ersten Brommengen eine stark paramagnetische Suszeptibilität haben, mit steigendem Bromgehalt der Kohle nähert sich die Suszeptibilität rasch der des freien Broms, bei einem Bromgehalt der Kohle von etwa 0,3 g Brom/1 g Kohle ist die Suszeptibilität des freien Broms bereits erreicht. Das nochmalige schwache Absinken bei höheren Brommengen ist wahrscheinlich auf geringe Versuchsfehler durch ungleichmäßige Verteilung des Broms bei Messung 11 und 12 zurückzuführen (bei hohen Bromkonzentrationen ist die Gleichgewichtseinstellung langsamer). Die berechneten differentiellen Suszeptibilitäten sind überdies stark von Ungenauigkeiten der Messung abhängig.

Den Ergebnissen der magnetischen Messungen ist ferner in Kurve D der Abb. 1 die tensimetrisch bestimmte Adsorptionsisotherme, gemessen bei 18°, gegenübergestellt. Diese wurde mit Hilfe eines Quarzspiralanometers und einer geeigneten Anordnung zur sukzessiven Einführung von Brom in den Reaktionsraum bestimmt.

Es wurde ferner eine Messung bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des adsorbierten Broms kennenzulernen. Die Versuche ergaben ein schwaches Ansteigen des Paramagnetismus des Broms um etwa 14%. Dieses Einzelergebnis kann nicht ausgewertet werden; wahrscheinlich ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität durch verschiedene Faktoren bedingt.

Erwähnt sei schließlich, daß auch bei der Adsorption von Jod an Kohle bei einem Gehalt von etwa 0,3 g Jod/1 g Kohle eine Suszeptibilität von etwa  $+0,6 \cdot 10^{-6}$  statt  $-0,34 \cdot 10^{-6}$  beobachtet wurde. Auch die Suszeptibilität des Benzols (etwa 0,15 g Benzol/1 g Kohle) scheint von  $-0,78 \cdot 10^{-6}$  auf  $-0,4 \cdot 10^{-6}$  erniedrigt zu sein.

Eine endgültige Deutung der Versuchsergebnisse muß zurückgestellt werden, bis eine größere Zahl von Versuchen vorliegt. Derzeit würden wir die Anschauung vertreten, daß die ersten, an den aktivsten Stellen der Kohle adsorbierten Brommengen angeregt sind und dadurch eine paramagnetische Suszeptibilität erhalten. Mit steigenden Brommengen wird die Bindung schwächer, infolgedessen nähert sich das adsorbierte Brom in seinen magnetischen Eigenschaften dem freien Brom. Bei höheren Bromkonzentrationen, im vorliegenden Fall von 0,3 g Brom/1 g Kohle an, ist das Brom offenbar nur noch locker gebunden und infolgedessen in seinen magnetischen Eigenschaften nicht verändert.

Die Auswertung der Ergebnisse ist auch noch auf einem anderen Wege möglich: Man kann die Anschauung vertreten, daß die Suszeptibilität des Broms bei dem Adsorptionsvorgang unverändert bleibt, daß hingegen der Diamagnetismus der Kohle verringert wird (vgl. die unter dieser Annahme berechneten Suszeptibilitäten der Kohle in Kolonne 11 der Tabelle). Von Ganguli<sup>11)</sup> ist nämlich festgestellt worden, daß bei dem Übergang des Graphits in Graphitoxyd der anomale Diamagnetismus des Graphits in Richtung der c-Achse sehr stark vermindert wird. Die Erklärung des von uns festgestellten Effektes auf die gleiche Weise erscheint uns jedoch aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich. Sie würde voraussetzen, daß das Brom nicht an der Kohleoberfläche gebunden ist, sondern zwischen die Gitterebenen des Graphits eingelagert ist. Ein so starker Eingriff in das Graphitgitter scheint jedoch unwahrscheinlich. Röntgenographische Beobachtungen über eine Aufweitung des Graphitgitters bei einer

Sorption von der Art der Bromadsorption liegen unseres Wissens auch nicht vor, während im Falle des Graphitoxides starke Aufweitungen festgestellt worden sind<sup>12)</sup>.

Einen Beitrag zur Entscheidung der Frage, ob es sich um einen Oberflächeneffekt handelt, dürften ferner die im folgenden beschriebenen Versuche über die Adsorption von Brom an aktiver Kieselsäure bringen, die mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen, daß die beobachtete Änderung der Suszeptibilität auch an anderen Adsorbentien als Kohle auftreten kann.

## 2. Kieselsäure—Brom.

Die Kurven A und B der Abb. 2 geben, in zwei verschiedenen Maßstäben, die Ergebnisse der magnetischen

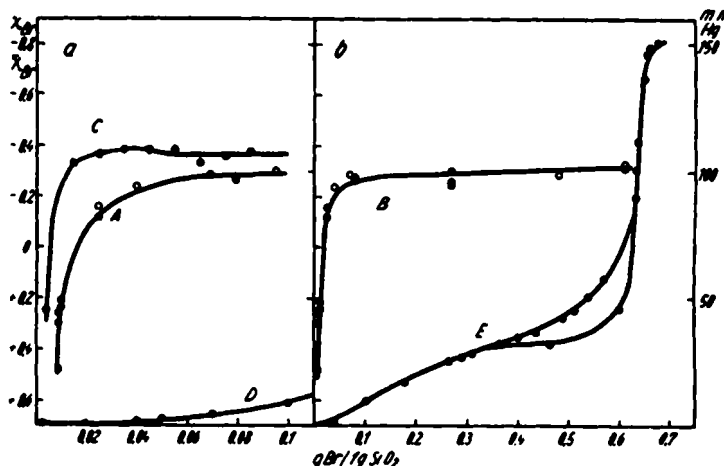


Abb. 2. Kieselsäure—Brom.

Messungen ( $\bar{\chi}$ ) wieder, Kurve C zeigt die ebenso wie bei der Kohle errechneten differentiellen Suszeptibilitäten ( $\chi$ ). Es ist zu erwähnen, daß der erste Punkt der Kurve C durch 5 Messungen belegt ist. Die Kurven D und E stellen die tensimetrische Adsorptionsisotherme dar. Man sieht, daß der Verlauf der Suszeptibilitäten im wesentlichen der gleiche ist wie bei Kohle. Die Suszeptibilitäten werden auch hier positiv, wenn auch nicht so stark.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Versuchsergebnisse im System Kieselsäure—Brom nicht mit der gleichen Sicherheit feststehen wie im System Kohle—Brom. Die hier festgestellten Effekte sind wesentlich kleiner, sie betragen etwa das Fünffache der Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Streuung der Punkte bei den Kurven A und B läßt diese größere Ungenauigkeit auch erkennen. Immerhin besteht für uns keine Veranlassung, an der Richtigkeit der Versuche zu zweifeln.

Die Untersuchungen wurden auch noch auf andere oberflächenreiche Stoffe ausgedehnt. Abb. 3 zeigt die tensimetrisch bestimmten Isothermen für die Adsorption von Brom durch fein verteiltes Calciumfluorid, durch Aluminiumoxyd und Zinnoxid, zum Vergleich ferner noch einmal die Isothermen für Kieselsäure und Kohle. Die Isothermen stimmen auffallend mit den Ergebnissen früherer Versuche

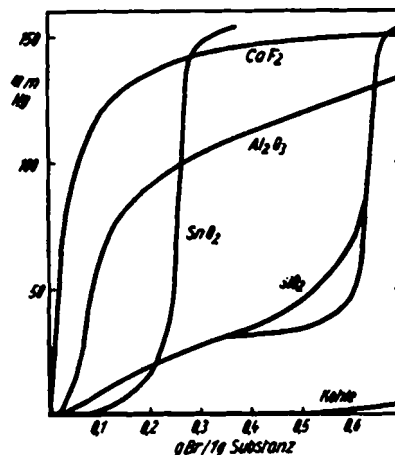


Abb. 3. Tensimetrische Brom-Adsorptionsisothermen.

<sup>12)</sup> U. Hofmann, A. Frenzel u. E. Coalden, Liebig's Ann. Chem. 510, 1 [1934].

<sup>11)</sup> N. Ganguli, Philos. Mag. 21, 355 [1936].

überein, die die Adsorption von Argon durch oberflächenaktive Stoffe betrafen und mit ähnlich, zum Teil gleich hergestellten Präparaten durchgeführt worden sind<sup>13)</sup>.

Es ist naheliegend anzunehmen, daß eine Änderung der Suszeptibilität des adsorbierten Stoffes dort auftreten wird, wo die Bindung an der Oberfläche besonders fest und somit der Dampfdruck der flüchtigen Komponente sehr klein ist. Die Kohle, die sehr große Brommengen schon bei sehr kleinem Bromdampfdruck aufnimmt (vgl. Abb. 3), zeigt den Effekt sehr stark, die Kieselsäure schon wesentlich schwächer. Das verwendete Aluminiumoxyd und noch mehr das Calciumfluorid binden nur sehr kleine Brommengen fest, so daß man mit unserer Anordnung eine eventuelle Änderung der Suszeptibilität nicht feststellen könnte; die magnetischen Messungen waren auch negativ.

Nicht so eindeutig ist das Ergebnis bei der verwendeten Zinnsäure. Von der obigen Anschauung ausgehend müßte die Zinnsäure (vgl. Abb. 3) die Suszeptibilität des Broms etwas stärker verändern als die Kieselsäure. Wir konnten einen solchen Effekt jedoch nicht feststellen; allerdings eignete sich unser Zinnsäurepräparat nicht gut für die Untersuchungen, da Unregelmäßigkeiten in der Schüttdichte und sehr langsame Verteilung des Broms über das Präparat die Messungen sehr erschwerten. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß gewisse spezifische Einflüsse der Adsorbentien vorhanden sind. Zu dieser Frage kann jedoch erst Stellung genommen werden, wenn eine größere Zahl von Versuchsergebnissen vorliegt.

### 3. Kohle—Sauerstoff.

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Adsorption von Sauerstoff durch Kohle. Wir vermuteten, daß der Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls nach seiner Adsorption an der Kohleoberfläche nicht in Erscheinung treten würde, wenn keine physikalische Adsorption, sondern eine Chemosorption des Sauerstoffs stattgefunden hatte. Es war zu erwarten, daß die magnetische Messung eine Bestimmung der Chemosorption des Sauerstoffs neben der physikalischen Adsorption ermöglichen würde.

Aharoni u. Simon<sup>14)</sup> haben durch magnetische Messung die Bildung von Verbindungen mit stöchiometrischer Zusammensetzung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium und von Sauerstoff auf Chabasit wahrscheinlich gemacht, sie haben ferner auch die Sorption von Sauerstoff durch Kohle bei 77° abs. untersucht. Die Ergebnisse dieser Autoren sind naturgemäß anderer Art als die von uns bei Zimmertemperatur erhaltenen, sie scheinen aber auch von unseren im Falle Kohle—Brom gefundenen Ergebnissen grundsätzlich verschieden zu sein.

Von unseren Untersuchungen sei zunächst ein Versuch mitgeteilt, der den Einfluß von Zeit und Temperatur auf die Oberflächenoxyd-Bildung an Kohle erkennen läßt. An Aktivkohle wurde bei Zimmertemperatur Sauer-

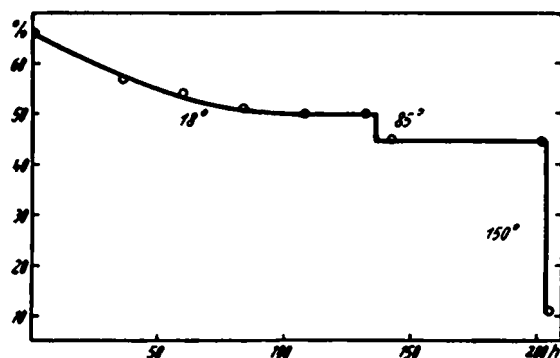


Abb. 4. Kohle—Sauerstoff: Zeit- und Temperaturabhängigkeit.

<sup>13)</sup> G. F. Hüttig u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. 177, 313 [1928].

<sup>14)</sup> J. Aharoni u. F. Simon, Z. physik. Chem. Abt. B. 4, 175 [1929].

stoff adsorbiert. Es wurde festgestellt, daß die Suszeptibilität des adsorbierten Sauerstoffs nur zum Teil, nämlich zu 66%, in Erscheinung trat. Im Verlauf von 130 h ging, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, dieser Prozentsatz bis auf 50% herunter. Während dieser Zeit wurde offenbar noch weiterer Sauerstoff von der Kohle chemisch gebunden. Das untersuchte Präparat wurde sodann 30 min auf 85° gebracht, dadurch wurde es, infolge verstärkter Oberflächenoxydbildung, erheblich diamagnetischer. Einen noch stärkeren Einfluß übte halbstündiges Erhitzen auf 150° aus<sup>15)</sup>.

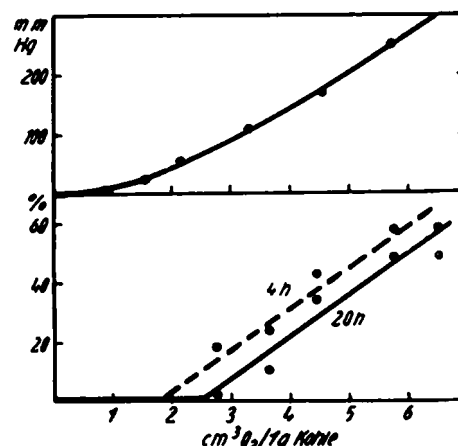


Abb. 5. Kohle—Sauerstoff: Konzentrationsabhängigkeit.

Weitere Versuche zeigten, in welcher Weise die Bildung der Oberflächenverbindungen von der Menge des adsorbierten Sauerstoffs abhängig ist (Abb. 5). In dem oberen Diagramm sind die Gleichgewichtsdrucke gegen die cm³ adsorbierten Sauerstoff unter Normalbedingungen pro 1g Kohle eingetragen; das untere Diagramm gibt die Prozentsätze an, die von dem adsorbierten Sauerstoff magnetisch in Erscheinung treten. Die gestrichelte Kurve betrifft Messungen, die 5 h nach Beginn der Adsorption durchgeführt worden sind, die ausgezeichnete Kurve bezieht sich auf Messungen nach 20 h<sup>16)</sup>.

Die Kurven zeigen, daß der erste adsorbierte Sauerstoff nicht die Suszeptibilität des Sauerstoffmoleküls hat und magnetisch innerhalb der Meßgenauigkeit unserer Anordnung nicht in Erscheinung tritt. Es ist dies der Fall bis zu einem Sauerstoff-Gleichgewichtsdruck von etwa 70 mm. Steigende Sauerstoffmengen treten mit steigenden Prozentsätzen in Erscheinung. Aus den Versuchen kann man berechnen, daß bei Zimmertemperatur etwa 3,0–3,4 cm³ oder 4,3–4,9 mg Sauerstoff von einem Gramm unserer Kohle als Oberflächenoxyd gebunden werden.

Die Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen, es dürfte aber feststehen, daß eine ausführliche Untersuchung der Bildung von Oberflächenverbindungen im System Kohle—Sauerstoff und in ähnlichen Systemen mit Hilfe von magnetischen Messungen möglich ist.

Der Degea-Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), die uns die Mittel zur Anschaffung eines Elektromagneten zur Verfügung stellte, sprechen wir für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren besten Dank aus. [A. 29.]

<sup>15)</sup> Bei der Berechnung der angegebenen Prozentzahlen geht die Annahme ein, daß der Sauerstoff, der nicht als Oberflächenoxyd gebunden ist, die gleiche Suszeptibilität wie das O₂-Molekül hat. Dies ist keineswegs bewiesen. Eine starke Veränderung der Suszeptibilität dürfte jedoch nicht auftreten, da sich eine solche im Verlauf der Untersuchungen bemerkbar gemacht hätte. Eine geringe Veränderung würde nur eine geringe Korrektur der angegebenen Prozentzahlen verursachen.

<sup>16)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Weitere Versuche ergaben, daß die gemessenen Punkte nicht durch eine Gerade, sondern durch eine zur Abscisse konkave Kurve zu verbinden sind. Bei großen Sauerstoffmengen nähert sich die Kurve asymptotisch dem Wert von 100%.