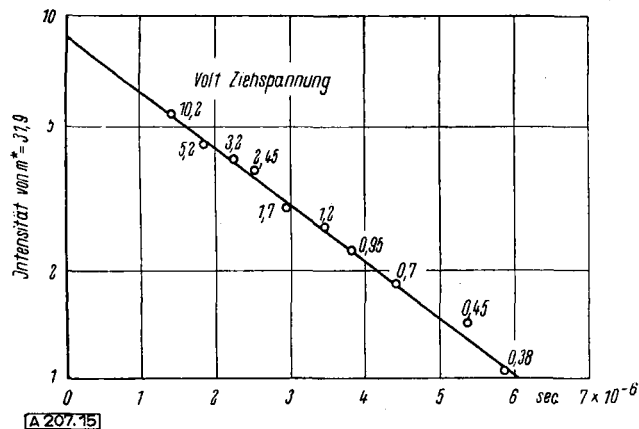


Schließlich war es *Hipple*⁷⁴⁾ auch möglich, die mittlere Lebensdauer der Ionen experimentell zu bestimmen. Es war beobachtet worden, daß sich die Höhe der Zacke der nicht-ganzzahligen Massen im Spektrum mit der Spannung stark änderte, mit der die Ionen aus dem Ionisierungsbereich der Ionenquelle herausgezogen wurden. Bei größerer Ziehspannung können die Ionen sich nur kürzere Zeit in dem Ionisierungsraum aufhalten, der Zerfall der metastabilen Ionen wird sich dann häufiger in dem Raum zwischen Ionenquelle und Analysator abspielen. Ist $n(U)$ die Zahl der in diesen Raum eintretenden metastabilen Ionen, n_0 die Zahl der ursprünglich gebildeten metastabilen Ionen, λ die Zerfallskonstante und $t(U)$ die Verweilzeit in der Ionenquelle, dann ist: (11)

$$n(U) = n_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t(U)}$$

dabei ist U die Ziehspannung. Es wurde nun die Änderung der Intensität der metastabilen Ionen, relativ zur dabei auch entstehenden Änderung der Intensität der stabilen Ionen für verschiedene U gemessen. Dabei ergab sich z. B. für die Intensität der diffusen Zacke bei $m^* = 31,9$ von n-Butan die zeitliche Abfallkurve des Bildes 15. Hieraus konnte eine Halbwertszeit von ca.



[A 207.15]

Bild 15

Zerfallskurve für $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3]$ (nach *Hipple*⁷⁵⁾)

⁷⁴⁾ Physic. Rev. 71, 594 [1947].

⁷⁵⁾ J. A. Hipple, J. Physic Colloid Chem. 52, 456 [1948].

$1,6 \cdot 10^{-6}$ sec ermittelt werden. Bild 16 zeigt die Kurve für die Masse ca. 30,4 von n-Butan. Die Halbwertszeit ist hier etwa $1,7 \cdot 10^{-6}$ sec.

Schließlich konnte noch mit Gleichung (11) abgeschätzt werden, welcher Anteil an Ionen über einen metastabilen Zustand in der angegebenen Weise dissoziiert. Es ergab sich, daß z. B. beim n-Butan 5% aller Ionen metastabil gemäß Bild 15 und 3–4% gemäß Bild 16 zerfallen.

Leider ist diese Meßmethode nur anwendbar für den Fall der Halbwertszeiten von der Größenordnung von Mikrosekunden. Möglicherweise existieren aber auch außerhalb dieses Bereichs noch weitere metastabile Zustände.

Die ersten Versuche⁷¹⁾ über die metastabilen Dissoziationen wurden an n-Butan, Propan, Äthan, 1,3-Butadien, iso-Butan, Butylen, n-Pentan, iso-Pentan, Penten und Methylcyclopentan durchgeführt. *Dibeler, Wise und Mohler*⁷⁶⁾ berichteten über metastabile Übergänge beim Monochlorpropylen, wobei das Cl-Atom abgespalten wird. Es treten in den Massenspektren nicht-ganzzahlige Massen m^* bei 22,1 und 21,6 auf, deren Intensitätsverhältnis von 3:1 recht gut mit dem Isotopenhäufigkeitsverhältnis von $Cl^{35}:Cl^{37}$ übereinstimmt. Inzwischen sind offenbar zahlreiche weitere Untersuchungen durchgeführt worden. Nach einem Katalog des Amerikanischen Petroleum-Instituts über massenspektrometrische Daten sind bereits 362 metastabile Übergänge identifiziert worden⁷⁷⁾. Dabei ist der Verlust der Masse 2 der häufigste Übergang, weniger häufig sind Verlust der Masse 15 (CH_3), 29 (C_2H_5), 30 (C_2H_6).

Eingeg. am 18. Januar 1949

[A 207.]

⁷⁶⁾ Physic. Rev. 71, 381 [1947].

⁷⁷⁾ Nach E. G. Bloom, F. L. Mohler, J. H. Lengel u. C. E. Wise, ebenda 74, 1222 [1948].

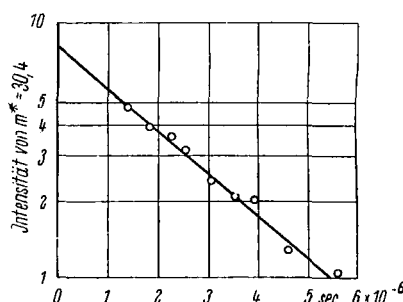


Bild 16

Zerfallskurve von $C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3]$ (nach *Hipple*⁷⁴⁾)

Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle

Von Dr. G. BRINKMANN, Leverkusen, Anorganische Abteilung¹⁾.

Bei einigen technischen Anwendungen von Aktivkohle ist neben der Kapillarstruktur der chemische Charakter der Oberfläche von Bedeutung, besonders dann, wenn die Aktivkohle als Katalysator wirkt. Der chemische Charakter kann durch Messungen der Sorption starker Säuren bzw. Basen bestimmt werden, er kommt in der Größe der katalytischen Aktivität der Aktivkohle bei der Zersetzung von H_2O_2 zum Ausdruck, als deren Maß die Halbwertszeit der unter bestimmten Bedingungen ablaufenden Zersetzungsreaktion dienen kann.

Die Adsorption der Aktivkohle und ihre vielseitige technische Ausnutzung sind bekannt. Hierbei spielen im wesentlichen physikalische Kräfte eine Rolle. Im Zusammenhang damit hat man hauptsächlich den Bau der Oberfläche von Aktivkohle, ihre Kapillarstruktur, studiert, ihr chemisches Verhalten aber meist nicht beachtet. Aktivkohle zeigt aber eine Reihe von Eigenschaften, bei denen der chemische Charakter ihrer Oberfläche wesentlich ist. Dahin gehören das Sorptionsvermögen für Elektrolyte, das Verhalten gegenüber Wasser, die elektromotorische Wirksamkeit als positive Elektrode in galvanischen Elementen, das Verhalten als Katalysator in manchen Fällen. Bei den entsprechenden Vorgängen kann die Kapillarstruktur insofern von Bedeutung sein, als dadurch, über Diffusionswirkungen, der Reaktionsverlauf vielfach erheblich beeinflusst wird.

Die Sorption von starken Säuren

Aktivkohle ist auch bei Abwesenheit anorganischer Verbindungen nicht neutral, sondern zeigt meist basisches Verhalten, kann aber auch sauer reagieren. Es wird dies auf Oberflächenverbindungen mit basischer oder saurer Eigenschaft zurückgeführt. Die Existenz dieser Oberflächenverbindungen ist haupt-

sächlich durch die Arbeiten von *Schilow* (1930) nachgewiesen worden. Seine Beweisführung gründet sich auf das Studium von Adsorptionserscheinungen in Elektrolytlösungen.

Die Sorption starker anorganischer Säuren durch Aktivkohle beruht auf einer Reaktion von basischen Gruppen der Oberfläche mit den Wasserstoffionen der Säure unter Neutralisation. Die Anionen der Säure werden an den positiven Gitterstellen angelagert, an denen die basischen Gruppen ihren Sitz hatten. Die Auffassung der Sorption als Ionenaustauschreaktion wurde durch die Arbeiten von *L. Lepin* und *G. Strachowa*²⁾ gestützt, die unter anderem zeigen konnten, daß die Isotherme der Sorption einer starken Säure nicht die Form einer *Freundlich*schen Isothermen hat, wie man sie bei der Adsorption von Dämpfen findet, sondern von einer bestimmten geringen Konzentration ab einen linearen Verlauf aufweist. (Bei schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, tritt eine derartige Form der Adsorptionskurve nicht auf).

Die Ergebnisse von *Lepin* und *Strachowa*, die an aschefreien Zuckerkohlen gewonnen waren, konnten in eigenen, unabhängigen Untersuchungen auch an Industriekohlen verschiedenen Typs

¹⁾ Experimentell bearbeitet 1939–1940.

²⁾ Z. physikal. Chem. A 173, 129 [1935], 176, 303 [1936]; Acta Physicochim. USSR, X, 175–188 [1939].

bestätigt werden. Es war zuvor festgestellt worden, daß die Alkalität der anorganischen Bestandteile der Kohle den Sorptionsvorgang nicht oder nur unwesentlich beeinflusst und als additives Glied in Rechnung gesetzt werden kann. Die Alkalität der anorganischen Bestandteile läßt sich meist mit ausreichender Genauigkeit bestimmen durch die Feststellung des Säureverbrauches der Asche bei der gleichen Konzentration, wie sie für die Messung der Sorption verwendet wird. Als günstige Veraschungstemperatur wurde 500° ermittelt. Der aus der Differenz von Gesamtsorption und Säureverbrauch der Asche erhaltene Wert der Sorption wird aber unzuverlässig (zu klein), wenn die anorganischen Bestandteile in der Kohle nur teilweise mit der Säure reagieren. Das ist mehr oder weniger der Fall bei Aktivkohlen, die nicht genügend durchaktiviert oder bei mittlerer Temperatur aktiviert sind.

Störungen treten auf bei Kohlen, die merkliche Mengen Schwefel enthalten. Auch nach der Aktivierung in oxydierender Atmosphäre kann dieser als Sulfid vorliegen, das unter H_2S -Entwicklung H-Ionen verbraucht. Es ist möglich, den Anteil Säure, der hierdurch in Anspruch genommen wird, zu berechnen, indem die Menge H_2S bestimmt wird, die sich durch Salzsäure aus der Kohle frei machen läßt. Bei dieser Bestimmung muß Sauerstoff ausgeschlossen werden, der in Gegenwart von Aktivkohle H_2S leicht oxydiert. Wegen der Schwierigkeit, Sauerstoff restlos aus den Poren der Kohle zu entfernen, ist die Methode nicht sehr genau. Auf andere Weise ist die Bestimmung der basischen Gruppen der Aktivkohle entsprechenden Säuresorption auch in Gegenwart von säurezersetzlichen Sulfiden durchführbar durch Feststellung der Menge der von der Kohle durch Eintauch gegen OH-Gruppen aufgenommenen Chlor-Ionen. Von einer Darlegung im einzelnen soll hier abgesehen werden.

Abweichungen vom linearen Verlauf sind bei sehr geringen Säurekonzentrationen (etwa von 0,006 n ab) zu beobachten. Sie lassen sich durch einen partiellen hydrolytischen Zerfall der Oberflächenverbindung bzw. die Einstellung eines Hydrolysegleichgewichtes erklären. Bei sehr geringen Säurekonzentrationen kann man sogar in das Gebiet alkalischer Reaktion kommen. Es ließ sich zeigen, daß diese Erscheinung nicht allein durch den Gehalt der Kohle an alkalisch reagierenden Bestandteilen bedingt ist, sondern z. T. auf einer Austauschreaktion zwischen noch vorhandenen OH-Gruppen der Oberfläche und Anionen beruht, die in der Kohle enthalten sind. So ist die Alkalität, die von 1 g der hier verwendeten Kohle beim Schütteln mit Wasser an die Flüssigkeit abgegeben wird, größer als der Menge der löslichen, alkalisch reagierenden Aschebestandteile, ja auch noch größer, als dem Säureverbrauch der Asche von 1 g Kohle entspricht. Es handelt sich hier um den analogen Vorgang, der der sogenannten „hydrolytischen Adsorption“ von Neutralsalzen zugrunde liegt. Die Erscheinung ist ein Beweis für die Richtigkeit der hier vertretenen Auffassung vom Wesen der Sorption anorganischer starker Säuren durch Aktivkohle.

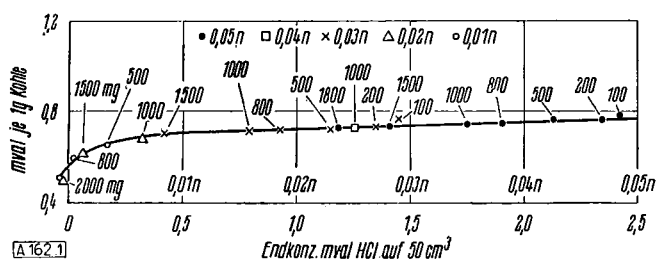


Bild 1

Sorption von Salzsäure durch Aktivkohle (TpV) Abhängigkeit von der Konzentration

Bild 1 zeigt das Sorptionsvermögen einer Aktivkohle vom Typ TpV für Salzsäure in Abhängigkeit von der Endkonzentration HCl in der Lösung. Man sieht, daß die Menge HC., die von 1 g Kohle gebunden wird, nur sehr wenig abhängig ist von der Konzentration der Säure, wenn man aus dem Gebiet der Hydrolyse heraus ist. Die Gerade, auf der sich die Sorptionswerte anordnen, ist schwach gegen die Abszissenachse geneigt. Zum Teil, aber anscheinend nicht ganz, ist das darauf zurückzuführen, daß bei den Messungen der Einfluß der Konzentration auf die Zeit, die zur Einstellung der Endlage erforderlich ist, nicht berücksichtigt wurde. Man sieht, daß die Sorptionswerte bei sehr kleinen Konzentrationen und relativ großen Einwaagen im Gebiet alkalischer Reaktion liegen.

Bei der Bestimmung der Sorption muß eine Fehlerquelle beachtet werden: man erhält richtige Werte nur dann, wenn in den Gefäßen, in denen die Kohle mit der Säure geschüttelt wird, ein ausreichender Luftraum vorhanden ist. Man darf also nicht mit völlig gefüllten Gefäßen arbeiten. Die Störung scheint mit der Existenz eines Carbonates der Oberflächenbase zusammenzuhängen, das erst durch die starke Säure zersetzt werden muß. Die Zersetzung wird gehemmt, wenn CO_2 nicht in den Gasraum entweichen kann. Diese Auffassung konnte durch experimentelle Befunde gestützt werden.

Die zum Erreichen des Endwertes erforderliche Zeit ist verschieden je nach der Art der Kohle. Bei relativ weitporigen Kohlen (z. B. Elementekohle) ist der Endwert nach etwa 2 h praktisch erreicht. Bei sehr feinporigen Kohlen (z. B. Kokosnußschalenkohle) kann die Zeit 10 h und mehr betragen. Im zeitlichen Ablauf der Sorption von Säure kommen Eigenheiten der Porenstruktur zum Ausdruck. Der Einfluß der Korngröße auf den Verlauf der Sorptionsreaktion ist ziemlich unbedeutend.

Zur quantitativen Bestimmung der Zahl basischer Gruppen auf der Oberfläche von Aktivkohle (Charakterisierung der Kohle) ist bei normalem Gehalt an alkalisch reagierenden anorganischen Bestandteilen 0,04 n Säure zweckmäßig. Man schüttelt 1 g Kohle der Kornfraktion zwischen Din Sieb 20 und Din Sieb 40 mit 50 cm³ Säure in Kölbchen von 100 cm³ Inhalt eine bestimmte Zeit. Die für den Endwert genügende Stundenzahl muß für jeden Kohletyp durch Versuche mit steigender Zeitdauer festgestellt werden. Nach Absitzen der Kohle, das durch Zentrifugieren beschleunigt werden kann (in manchen Fällen ist auch Filtration erforderlich, wobei eventuell die Bindung von Säure durch das Filter zu berücksichtigen ist), wird durch Rücktitration in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit (Indikator Methylorange) die Abnahme der Säurekonzentration bestimmt. Aus dieser ergibt sich die Gesamtsorption an Säure. Die durch Reaktion mit den basischen anorganischen Bestandteilen der Kohle gebundene Säuremenge wird unabhängig davon bestimmt und zwar durch Veraschen von 1 g der Kohle bei 500° und einstündiges Schütteln der Asche mit 50 cm³ Säure der Konzentration 0,04 n, wobei wieder der Rückgang der Konzentration der Säure durch Titration festgestellt wird. Die zur Veraschung erforderliche Zeit wechselt etwas je nach Art der Aktivkohle, im allg. sind 3–4 h ausreichend. Die den basischen Gruppen der Kohleoberfläche entsprechende Sorption ergibt sich dann als Differenz aus den Werten für die Gesamtsorption und für den Säureverbrauch der Asche, sie wird in mval angegeben.

Das Sorptionsvermögen von Aktivkohle für Schwefelsäure und Salpetersäure ist nur wenig verschieden von dem für Salzsäure. Das Sorptionsvermögen für Salpetersäure ist immer ein wenig größer als das für Salzsäure.

Auf die Frage, wie der chemische Charakter der Kohleoberfläche mit den Aktivierungsbedingungen bei der Herstellung von Aktivkohle zusammenhängt, kann hier nicht eingegangen werden.

Die Sorption von Alkalihydroxyd

Auch die Sorption von Alkalihydroxyd durch Aktivkohle, die Gruppen mit saurer Eigenschaft auf ihrer Oberfläche besitzt, hat oberhalb einer bestimmten, relativ kleinen Konzentration linearen Charakter. In Bild 2 sind die Sorptionskurven für Aktivkohlepräparate mit verschiedenem Gehalt an sauren Oberflächengruppen (saurem Oberflächenoxyd) wiedergegeben. Die Präparate wurden gewonnen durch Oxydation von basischen

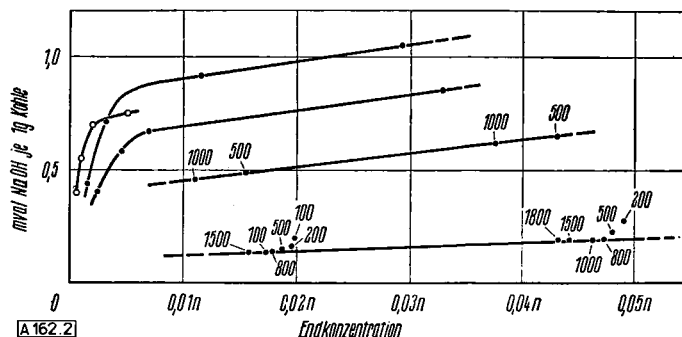


Bild 2

Sorption von NaOH durch Aktiv-Kohle

Aktivkohlen an der Luft bei mittleren Temperaturen unter verschiedenen Bedingungen. Ähnlich der Sorption von Säure beobachtet man auch hier bei geringen Endkonzentrationen ein Abfallen der Werte um so stärker, je mehr man sich der Endkonzentration Null nähert. Dies läßt sich analog der Sorption

von Salzsäure durch partiellen hydrolytischen Zerfall (Gleichgewicht) der Oberflächenverbindung erklären. Bei der Sorption von NaOH kann man nicht in das saure Gebiet gelangen. (Das ist aber möglich, wenn man nur die Hydroxydalkalität bei Kohlen, die CO_2 an die Lauge abgeben, bestimmt).

Zu hohe Werte werden erhalten, wenn nur ein kleiner Bruchteil des vorhandenen Alkalis von der Kohle aufgenommen wird, also bei kleinen Einwaagen. (Vgl. die unterste Kurve Bild 2). Es ist nur zum Teil auf die Ungenauigkeit der Titration zurückzuführen, die durch die absolut geringe Änderung der Laugekonzentration bedingt ist. Dies wiederholt sich in analoger Weise in verschiedenen Konzentrationsgebieten bei der gleichen Kohle. Die Abweichungen werden geringer, wenn der Gehalt der Kohle an sauren Gruppen zunimmt. Von einer bestimmten Einwaage ab ordnen sich aber die Werte auf einer Geraden an. Die Sorptionsgeraden sind hier etwas stärker gegen die Abszissenachse geneigt als bei der Sorption von Säure. (Der Einfluß der Sorptionsgeschwindigkeit war bei diesen Messungen noch nicht ausreichend berücksichtigt, die Neigung der Geraden wird dadurch etwas geringer).

Die weitgehende Unabhängigkeit des Sorptionswertes von der Endkonzentration der Lauge oberhalb des Gebietes, in dem der Einfluß der Hydrolyse hervortritt, entspricht der Auffassung der Sorption als Reaktion des Alkalihydroxyds mit einer Oberflächengruppe von saurem Charakter (etwa einer COOH -Gruppe, bei der das Kohlenstoffatom noch eine Bindung im Gitter besitzt) unter Neutralisation. Der Befund steht in Widerspruch zu den Angaben einiger Autoren, die in neuerer Zeit Untersuchungen über das saure Oberflächenoxyd angestellt haben³⁾. Diese wollen einen Sorptionsvorgang festgestellt haben, der durch eine *Langmuir*sche bzw. *Freundlich*sche Isothermengleichung wiedergegeben werden kann. Wenn man die Sorptionswerte aus der Arbeit von *Pankel*³⁾ (dessen Kurve 2) in das Bild 2 überträgt (kleine Kreise ganz links), so ist erkennbar, daß er seine Messungen in dem Gebiet durchgeführt hat, in welchem nach der hier vertretenen Auffassung die Hydrolyse der Oberflächenverbindung den Verlauf bestimmt, und so sich leicht über den Charakter der Kurve täuschen konnte. *Dubin* und *Sawerina* ist es aufgefallen, daß die Isothermen im Gebiet kleiner Konzentration zu steil, im Gebiet höherer Konzentration zu flach erscheinen, also in einer Weise von der Form einer *Freundlich*-schen Isothermen abweichen, die dem hier wiedergegebenen Verlauf angenähert ist.

Formal ließe sich ein Verlauf der Sorptionsisothermen für anorganische starke Säuren und Basen, wie er in dieser Arbeit mitgeteilt wird, auch durch die *Langmuir*sche Adsorptionsgleichung wiedergeben. Man müßte dann allerdings den Konstanten dieser Gleichung erheblich andere Werte geben, wie sie bei dem gleichen Adsorbens für die Adsorption von Dämpfen, aber auch von schwachen organischen Säuren gelten, um der Tatsache gerecht zu werden, daß der Übergang in das geradlinige Endstück der *Langmuir*-schen Isothermen schon bei sehr niedrigen Konzentrationen erfolgt und in einem kleinen Konzentrationsintervall vor sich geht. Für die hier vertretene Auffassung, daß es sich um eine Neutralisationsreaktion handelt und die Abweichungen bei sehr geringen Konzentrationen durch die Einstellung eines Hydrolysegleichgewichtes zu erklären sind, sprechen eine Reihe von experimentellen Befunden. So die mit der Möglichkeit des Austausches der entsprechenden Oberflächengruppen gegen andere Ionen in Zusammenhang stehenden Erscheinungen, besonders auch die Art der Abhängigkeit dieses Austauschvorganges von der Konzentration, ferner die von *Lepin* und *Strachowa*²⁾ berichtete Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient der Sorption starker Säuren sich entgegengesetzt dem der Adsorption von Dämpfen verhält. Schließlich noch die Feststellung, daß man durch bestimmte Maßnahmen eine wesentliche Zunahme des Sorptionsvermögens für Alkalilauge erreichen kann, wobei keine merkliche Änderung der für die Adsorption von Dämpfen wirksamen Oberfläche eintritt, während andererseits eine Steigerung des Sorptionsvermögens für starke Säuren mit einer Abnahme der sorptiven Oberfläche verbunden sein kann.

Die Sorption von NaOH geht etwas langsamer vor sich als die von HCl. Die Sorptionswerte sind, anders wie bei der Sorption von HCl, nicht abhängig davon, ob die Sorptionsbestimmung in vollständig oder teilweise gefüllten Gefäßen vorgenommen wird. Dagegen ist hier der Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu beachten. Durch Vergleichsversuche in Anwesenheit und Abwesenheit von Sauerstoff wurde gefunden, daß sich die Wirkung des Luftsauerstoffs in Gegenwart von Alkali an der Kohle

schon oberhalb 4 h bemerkbar macht. Die Wirkung besteht in einem Ansteigen des Wertes für die Gesamtsorption von NaOH, also in einer Zunahme der Anzahl der sauren Gruppen, daneben tritt aber auch eine Bildung von CO_2 ein, das von der Kohle an die Lauge abgegeben wird. Für die Bestimmung des Gehaltes einer Aktivkohle an saurem Oberflächenoxyd ergibt sich die Notwendigkeit, bei feinporigen Kohlen, bei denen die Endlage nach 4 h noch nicht erreicht ist, das Schütteln mit der Lauge in sauerstoff-freier Atmosphäre durchzuführen. (Laugekonzentration zweckmäßig 0,04 n bei 1 g Einwaage). Das Schütteln im vollständig gefüllten Gefäß bringt innerhalb einer Schüttelzeit von 4 h keinen merklichen Vorteil, das Gleichgewicht stellt sich hier im Durchschnitt etwas langsamer ein. (Für die Bestimmung der Sorption von Base kamen bisher hauptsächlich Kohlen in Betracht, bei denen nach 4 h die Endlage völlig oder fast vollständig erreicht war).

Auf Aktivkohle kommen vielfach basische und saure Gruppen nebeneinander vor, sie können unabhängig voneinander durch das Sorptionsvermögen für Säure bzw. Base bestimmt werden.

Die katalytische Wirkung von Aktivkohle bei der Zersetzung von H_2O_2

Bestimmte Arten Aktivkohle können statt Braunstein in galvanischen Elementen verwendet werden. Die Notwendigkeit, derartige Kohle, sogenannte Elementekohle, in größerer Menge zu produzieren, führte dazu, nach Methoden zu suchen, die eine quantitative Erfassung der Eigenschaften ermöglichen, auf denen die Wirksamkeit der Aktivkohle in galvanischen Elementen beruht. Es war empirisch bekannt, daß ein Zusammenhang besteht zwischen dem Zersetzungsvermögen einer Substanz für H_2O_2 und der elektromotorischen Wirksamkeit (*Lamb* und *Elder*, 1931). (Von diesem Zusammenhang wurde auch schon Gebrauch gemacht bei der Auswahl von Aktivkohlen für Elemente). Die katalytische Wirkung von Aktivkohle gegenüber H_2O_2 wurde daher eingehend studiert, die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von verschiedenen Faktoren, wie Korngröße, Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration, Konzentration des H_2O_2 , chemischer Charakter der Kohleoberfläche untersucht.

Der Reaktionsverlauf wird durch Adsorptions- und Diffusionsvorgänge beeinflusst. Es wurde eine Meßmethode entwickelt, bei der der Einfluß von Diffusionswirkungen auf das Ergebnis möglichst zurücktritt. Als Maß für die katalytische Aktivität einer Aktivkohle wurde die Halbwertszeit der unter bestimmten Bedingungen ablaufenden Zerfallsreaktion von H_2O_2 eingeführt. Diese wird dabei einer logarithmischen Darstellung der Zersetzungskurve entnommen, wobei durch eine graphische Extrapolation die Ausschaltung von auf bestimmten Diffusionseinflüssen beruhenden Fehlern möglich ist. Diese Art der Messung gründet sich auf eine eingehende Prüfung der Abhängigkeit der Form der logarithmischen Zersetzungskurve von den Versuchsbedingungen. Letztere lassen sich so wählen, daß eine Anzahl von Meßpunkten sich auf einer Geraden anordnet. Wenn die auf diese Weise festgelegte Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Ordinaten verlängert wird, die den Logarithmus des halben Wertes des theoretisch entwickelbaren Volumens Sauerstoff, umgerechnet auf die bei dem Versuch herrschenden Bedingungen von Temperatur und Druck, angibt, so liefert die Abszisse des Schnittpunktes den Logarithmus der gewünschten Halbwertszeit. In Bild 3 (S. 381) ist die Bestimmung der Halbwertszeit an einem Beispiel erläutert. Das Umbiegen der Kurve zur Horizontalen ist durch einen Diffusionseffekt bedingt, der mit der Verarmung der Lösung an H_2O_2 im Verlauf der Reaktion zusammenhängt. (Das geradlinige Stück der logarithmischen Zersetzungskurve ist in dem Bereich, in dem eine bequeme Messung möglich ist, im allgemeinen um so größer, je kleiner die Einwaage und je höher die Konzentration der H_2O_2 -Lösung ist. Ferner nimmt die Länge des geraden Teiles der Kurve zu mit Erhöhung der H-Ionenkonzentration, die eine Verlangsamung der Reaktion zur Folge hat).

Die für eine zuverlässige Extrapolation günstigen Bedingungen, bei deren Auswahl noch andere Momente mitspielen, sind durch folgende Daten festgelegt: Einwaage 100 mg (vor der Messung mit 0,2 cm³ H_2O anzufeuchten), Siebfraktion zwischen Din

³⁾ *Fr. Pankel*, Unters. über die aktive Oberfläche von Kohlenstoff-Kry stallen, Dissert. TH. Berlin 1937; *Dubin* u. *Sawerina*, *Shurnal fizicheskoi Khimii* 12, 380–396 [1938].

Sieb 20 und Din Sieb 40 (0,3–0,15 mm), Konzentration des H_2O_2 nahe 2% (jedesmal bestimmt durch Titration von 2 cm^3 Lösung mit 0,1 n Permanganat), Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung 0,03 n, Volumen der Lösung 10 cm^3 , Raumtemperatur $20 \pm 1^\circ$.

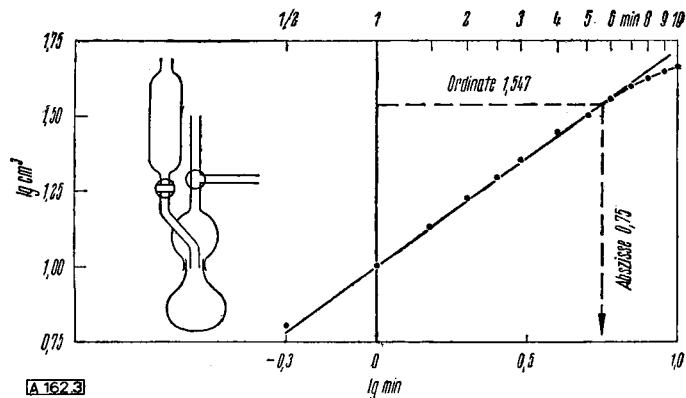


Bild 3

Logarithmische Zersetzungskurve

Zeit (Min.)	1/2	1	1 1/2	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vol (cm^3)	16,2	20,0	23,4	26,6	32,4	37,7	42,1	46,2	49,7	52,1	54,5	56,2

Abziehendes Vol. 9,80 cm^3
 $t = 21^\circ$, $p = 769$ Torr, $V = 70,52$ cm^3 , $\log 1/2 V = 1,547$
 Abszisse extrap. 0,75, HZ = 5,6 Min.

Die Meßapparatur besteht aus einem Kölbehen mit flachgewölbtem (nicht ebenen) Boden von etwa 18–20 cm^3 Inhalt, das einen durch Schliff verbundenen Aufsatz trägt, in den ein Dreiwegehahn und das Ablaufröhrchen für die H_2O_2 -Lösung eingeschmolzen ist. (In Bild 3 ist die Apparatur skizziert ohne die Bürette, die an dem horizontalen Schenkel des Dreiwegehahns durch Gummiverbindung angeschlossen ist.) Der Apparat wird mittels eines elastischen Metallbandes an dem senkrechten Schenkel befestigt, damit er in schwingende Erschütterungen versetzt werden kann. (Erschütterung durch leichtes Klopfen ist notwendig bei sehr hydrophoben Kohlen, die dazu neigen, auf der Lösung zu schwimmen).

Die Aufnahme der Zersetzungskurve beginnt mit dem Öffnen des Hahnes an dem seitlichen Gefäß, in das die H_2O_2 -Lösung einpipettiert ist. Kurz vorher ist der Dreiwegehahn, der beim Anfügen des Reaktionskölbechens die Verbindung zur Außenluft herstellt, auf Verbindung mit der Bürette geschaltet worden. Nach vollständigem Einlaufen der Lösung wird der erstere Hahn geschlossen. Das Niveaugefäß der Bürette wird so eingestellt, daß ein Unterdruck entsteht, der die Aufnahme des durch die einlaufende Flüssigkeit verdrängten und des während der Zeit des Einlaufens entwickelten Gasvolumens ohne Auftreten eines Gegendrucks gestattet. Die richtige Einstellung, die bei Aktivkohlen mit merklich verschiedener Aktivität ein wenig abweicht, wird empirisch festgestellt; sie wird so gewählt, daß im Zulaufröhrchen etwas Flüssigkeit zurückbleibt. Das Zulaufröhrchen muß so dimensioniert sein, daß die Geschwindigkeit des Einlaufens der H_2O_2 -Lösung möglichst groß ist, die Flüssigkeitssäule aber nicht abreißt. Das Volumen der Lösung, das im Zulaufröhrchen und dem seitlichen Gefäß hängen bleibt, wird empirisch bei verschiedenen Stellungen des Niveaugefäßes bestimmt. (Titration des H_2O_2 nach dem Ausspülen, Anmerken der jeweiligen Länge des Flüssigkeitsfadens im Röhrchen). Diese Menge muß bei der Berechnung des theoretisch bei vollständiger Zersetzung des H_2O_2 entwickelbaren Volumens Sauerstoff und bei der Zeichnung der Kurve aus den in bestimmten Zeitabschnitten (Stoppuhr) abgelesenen Volumwerten als Korrektur berücksichtigt werden. (Im Beispiel des Bildes 3 betrug diese Korrektur 0,20 cm^3 , sie ist im Wert für das abziehende Volumen enthalten).

Die Aktivkohle wird vor der Messung (nach der Einwaage) mit Wasser befeuchtet, dann das Wasser im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, bis die Kohle trocken erscheint (beim Klopfen beweglich ist). Gasreste (hauptsächlich CO_2) aus den Poren der Kohle, die den Zutritt der Reaktionslösung behindern und auch für die gute Verteilung der Kohle in der Flüssigkeit nachteilig sind, werden so entfernt. Anschließend wird mit 0,2 cm^3 Wasser befeuchtet.

Der Einfluß der Außentemperatur wird bei etwa 2° Differenz nachweisbar, bei schnell verlaufender Reaktion ist der Einfluß geringer. Man kann einen kleinen Wasserthermostaten (es genügt ein doppelwandiges Glasgefäß) benutzen, doch sind dann die Meßwerte wegen der unterschiedlichen Wärmeabfuhr leicht geändert. (Bei der Halbwertszeit beträgt der Unterschied etwa 0,1 min). Stärker machen sich Unterschiede der Temperatur der Reaktionsflüssigkeit bemerkbar. Die H_2O_2 -Lösung ist daher möglichst genau (mindestens bis auf wenige Zehntel Grad) auf 20° zu halten (Wasserthermostat).

Durch Trocknen an der Luft (110 – 120°) tritt eine merkliche Vergrößerung der Halbwertszeit ein. Durch Trocknen im Vakuum kann diese Fehlerquelle praktisch genügend ausgeschaltet werden. Auf Einzelheiten der hier vorliegenden Verhältnisse kann nicht eingegangen werden.

Die logarithmische Zersetzungskurve ist nach Lage, Form und Neigung ein Charakteristikum für eine bestimmte Aktivkohle.

Eine besondere Untersuchung erstreckte sich auf das Verhalten der Halbwertszeit in Beziehung zum Mengenverhältnis H_2O_2 /Aktivkohle, sie wurde bei verschiedenen pH -Werten durchgeführt. Die Untersuchung ergab, daß die Halbwertszeit jedenfalls in einem beschränkten Gebiet, in dem keine starken Störungen der Reaktion zu erwarten sind, annähernd eine konzentrationsunabhängige Konstante ist. In Bild 4 sind die Verhältnisse für $\text{pH}+2$ wiedergegeben. Die Abweichung zu größeren Werten der Halbwertszeit (kleinere Reaktionsgeschwindigkeit), die bei H_2O_2 -Gehalten unterhalb 1,5% zu beobachten ist, läßt sich auf einen Diffusionseinfluß zurückführen. Für die Zunahme der Halbwertszeit bei H_2O_2 -Gehalten oberhalb 2,5%, die bei kleinen Einwaagen stärker ausgeprägt ist, spielen wahrscheinlich Oberflächengruppen mit saurem Charakter, die durch Oxydation gebildet werden, eine Rolle.

Der Einfluß der Wasserstoff-Ionenkonzentration

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus war die Feststellung des Einflusses der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Aktivkohle besonders wichtig. Er ist erheblich, und zwar wird die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Wasserstoff-Ionenkonzentration kleiner. Unter der Voraussetzung, daß für den katalytischen Zerfall die Konzentration der OOH-Ionen maßgebend ist, kann man folgende Beziehung ableiten:

$$\log \text{HZ} = -\text{pH} + \log k$$

Danach sollte eine lineare Zuordnung zwischen dem Logarithmus der Halbwertszeit und dem pH der Lösung bestehen.

Die experimentelle Prüfung zeigte, daß die Beziehung allerdings nur in einem relativ kleinen pH -Gebiet zufriedenstellend erfüllt ist. (S. Bild 5). Eine Diskussion der Störungen, mit denen man hier rechnen muß, ergibt aber, daß eine Gültigkeit der obigen Beziehung über ein größeres pH -Gebiet nicht erwartet werden kann.

Bei pH -Werten oberhalb 2 bewirkt die Reaktion der basischen Gruppen der Aktivkohleoberfläche mit der Säure eine merkliche Verschiebung der Wasserstoff-Ionenkonzentration zu kleineren Werten, ferner ist die Abgabe von CO_2 durch die Kohle von Einfluß. Bei pH -Werten in der Nähe von 1 wird einmal wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit die graphische Extrapolation bei der Bestimmung der Halbwertszeit unsicher, dann kommt es hier leicht zu einem mehr oder weniger vollständigen Absitzen der Kohle in der Lösung und damit zu einer Veränderung der Diffusionsverhältnisse, während bei höherer Reaktionsgeschwindigkeit die Kohle in der Flüssigkeit durch die Gasentwicklung herumgewirbelt wird.

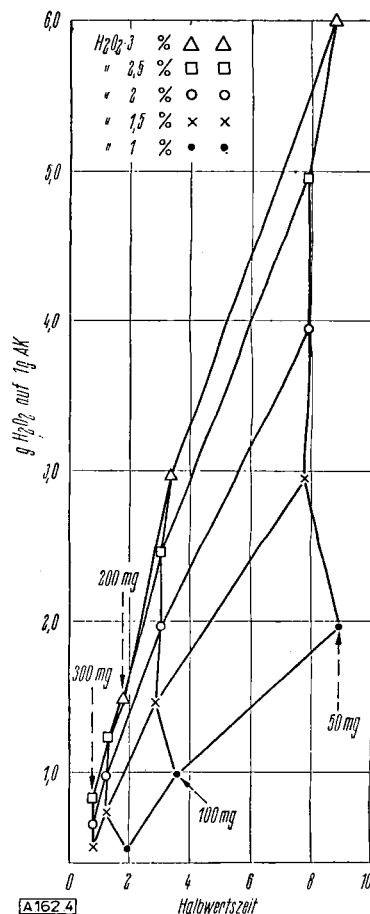


Bild 4

$\text{pH} + 2$
Kornfraktion Din Sieb 20–40

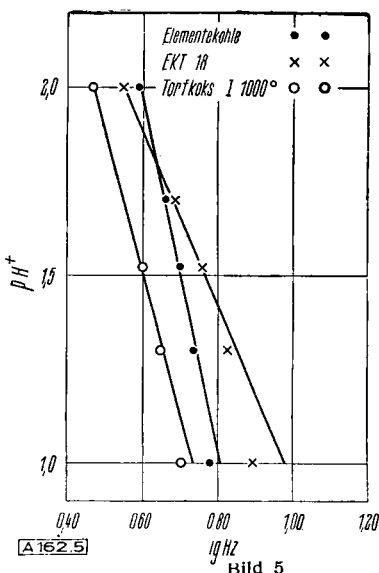


Bild 5

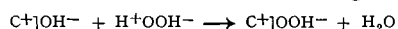
Die Ursache für die verschiedene Neigung der Geraden, die die Beziehung zwischen dem p_{H^+} und dem Logarithmus der Halbwertszeit wiedergeben, ist noch nicht eindeutig geklärt. Vielleicht ist die Porenverteilung in der Aktivkohle von Einfluß; dann wäre die Neigung bezeichnend für einen bestimmten Kohletyp.

Aus dieser Untersuchung ging hervor, daß man durch Änderung der Wasserstoff-Ionenkonzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 an der Kohle systematisch beeinflussen kann, ohne daß der Charakter der Zersetzungskurven wesentlich geändert wird.

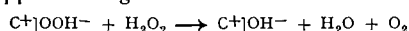
Für die Bestimmung der Halbwertszeit wählt man zweckmäßig eine H -Ionenkonzentration, bei der der Einfluß der Sorption der Aktivkohle für Säure, die eine Verschiebung des p_{H^+} bedingt, zurücktritt, bei der aber die Reaktionsgeschwindigkeit noch genügend groß ist. Für Aktivkohlen mit nicht anormal großer Alkalität der Asche ist eine H -Ionenkonzentration entsprechend einer 0,03 n Schwefelsäure geeignet.

Hypothese für den katalytischen Zerfall von H_2O_2 an Aktivkohle

Auf der Grundlage der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der OOH-Ionen läßt sich folgende Hypothese für den Vorgang des Zerfalls von H_2O_2 an aktiver Kohle aufstellen: Zunächst erfolgt eine Austauschreaktion zwischen einer OH-Gruppe (oder einer anderen negativen Gruppe) der Kohleoberfläche und einem OOH-Ion der Lösung. Dieser Vorgang ist bestimmend für die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion.



(Die eckige Klammer soll andeuten, daß der Kohlenstoff sich im Gitterverband befindet). Die an einer positiven Stelle des Graphitgitters angelagerte OOH-Gruppe hat ein erhöhtes Oxydationspotential, sie kann eine Molekel H_2O_2 oxydieren wobei eine OH-Gruppe zurückgebildet wird:

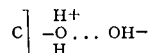


(Denkbar wäre auch ein Selbstzerfall der OOH-Gruppe unter dem Einfluß einer Deformation an der Oberfläche der Kohle).

Die angegebene Auffassung von dem Reaktionsmechanismus bei der Zersetzung von H_2O_2 an Aktivkohle hat auch eine Bedeutung für den Vorgang der Bildung von H_2O_2 an Aktivkohlekathoden nach *Berl.* Von einem bestimmten Potential ab werden die OOH-Ionen, die durch Reaktion von Sauerstoff mit an der Kathode entwickeltem Wasserstoff entstehen (bzw. über primär entstandenes H_2O_2 in alkalischem Medium gebildet werden), von der Kohlelektrode abgestoßen und entziehen sich der Zersetzung.

Die Bestimmung der Halbwertszeit in der hier entwickelten Form hat sich als sehr geeignet erwiesen, um geringe Änderungen des Oberflächenzustandes von Aktivkohlen festzustellen⁴⁾.

Neuere Betrachtungen haben dazu geführt, die abdissoziierbare und austauschbare OH-Gruppe als an eine Oxonium-Gruppe geknüpft zu formulieren:



Die Sorption von HCl ist dann der Bildung von Oxoniumchlorid analog. (Die direkt an das Kohlenstoffgitter gebundene OH-Gruppe stellt einen stärkeren Protonenacceptor dar als H_2O).

Es ist möglich, daß die direkt an das Gitter gebundene OH-Gruppe dem basischen Oxyd A von *Schilow* entspricht, während die leichter abdissoziierbare, über eine Oxonium-Gruppe gebundene OH-Gruppe dem Oxyd B von *Schilow* zuzuordnen wäre.

Zusammenhang zwischen chemischem Charakter der Oberfläche und katalytischer Aktivität

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Adsorptionskapazität einer Aktivkohle und ihrer katalytischen Aktivität gegenüber H_2O_2 nicht besteht. Die katalytische Aktivität wird vielmehr durch den chemischen Charakter der Oberfläche bestimmt. Sie nimmt zu mit der Anzahl der basischen Gruppen und ab mit steigender Anzahl der sauren Gruppen. Dabei wirkt sich die Belegung mit sauren Gruppen stärker aus, was auf die Abstoßung der negativen

OOH-Gruppen durch die den sauren Gruppen der Oberfläche entsprechenden negativen Gitterstellen zurückzuführen ist. Das proportionale Verhalten von katalytischer Aktivität und basischem Charakter von Aktivkohle steht in Übereinstimmung mit der oben wiedergegebenen Auffassung vom Reaktionsmechanismus der Zersetzung von H_2O_2 an Aktivkohle.

Bei Aktivkohlen, die keine sauren Gruppen tragen, ist die katalytische Aktivität ein Maß für die Anzahl der OH-Gruppen auf der Oberfläche. Ein quantitativer Vergleich ist jedoch nur bei Kohlen des gleichen Typs durchführbar.

In diesem Verhalten wird auch der Zusammenhang erkennbar, der zwischen dem Zersetzungsvermögen einer Aktivkohle für H_2O_2 und ihrer elektromotorischen Wirksamkeit besteht. Die basischen Gruppen der Aktivkohleoberfläche sind auch für die Ausbildung des Potentials der Kohlelektrode maßgebend. Auf das Reaktionsgeschehen bei der Stromerzeugung im Luft-sauerstoffelement soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Tabelle 1 zeigt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der basischen Gruppen, gemessen durch das Sorptionsvermögen für HCl, und der katalytischen Aktivität gegenüber H_2O_2 , ausgedrückt durch die Halbwertszeit (HZ), der unter festgelegten Bedingungen ablaufenden Zersetzungsreaktion, beide Werte bezogen auf 1 g Kohle. Es handelt sich hier um eine Aktivierungsreihe, bei der unter sonst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen die Temperatur gesteigert wurde. Die Präparate wiesen praktisch keine Sorption von Alkali auf, es waren also nur basische Gruppen vorhanden.

Präp. Nr.	HZ Min.	HCl mval
1	12,4	0,31
2	5,3	0,52
3	3,2	0,60
4	2,5	0,63
5	2,1	0,66

Tabelle 1

Tabelle 2 zeigt den Einfluß der Zunahme der Anzahl der sauren Gruppen, gemessen durch das Sorptionsvermögen für NaOH. Es handelt sich um Präparate, die aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Oxydation an der Luft unter wechselnden Bedingungen erhalten wurden. Die entsprechenden Werte für das Ausgangsmaterial sind angefügt. Der negative Wert für die Sorption von NaOH bedeutet, daß das Präparat noch OH-Ionen an die für die Bestimmung verwendete Lösung abgibt. Die Tabelle gibt auch ein Beispiel für die Anwesenheit von basischen und sauren Gruppen nebeneinander auf der gleichen Kohle. Es besteht hier eine Verknüpfung derart, daß mit steigender Oxydation der Kohle die Anzahl der basischen Gruppen abnimmt.

Präparat	HZ Min.	HCl mval	NaOH mval
II	4,9	0,61	0,34
III	22,9	0,46	0,52
IV	38,0	0,40	0,74
VII	170	0,35	0,92
Ausgangsmaterial	3,1	0,78	-0,09

Tabelle 2

Oxydation von Aktivkohle an der Luft bei mittleren Temperaturen

Für den Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter und der katalytischen Aktivität zeigt Tabelle 3 ein weiteres Beispiel aus der Untersuchung von Autoxydationsvorgängen an Aktivkohlen. Die Autoxydation („Alterung“) wird an einer Abnahme der katalytischen Aktivität, einem Rückgang des Sorptionsvermögens für HCl, einer Zunahme des Sorptionsvermögens für NaOH erkennbar. Obwohl die Änderungen des chemischen Zustandes der Oberfläche relativ gering sind, lassen sie sich doch gut mit den hier entwickelten Bestimmungsmethoden erfassen. (Bei 50% Wassergehalt ist die maximale Änderung des Oberflächenzustandes erreicht; Steigerung des Wassergehaltes hat praktisch keinen Einfluß mehr).

Für den Vergleich von Meßwerten an verschiedenen Aktivkohlen ist folgendes zu beachten: Bei der Zersetzung von H_2O_2 und dem der Sorption von Säure bzw. Base sind verschiedene Diffusionseinflüsse wirksam. Das kommt u. a. darin zum Ausdruck, daß die katalytische Aktivität stark von der Korngröße

⁴⁾ Auch von E. C. Larsen u. J. H. Walton (J. phys. Chem. 44, 70–85 [1940]) wurde die Halbwertszeit der Zersetzung von H_2O_2 zur Charakterisierung von Aktivkohlepräparaten benutzt. Sie berücksichtigen allerdings bei ihren Messungen nicht die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den verschiedenen hier genannten Faktoren.

abhängig ist, während letztere bei der Sorption von Säure nur geringen Einfluß hat. Die Porenverteilung spielt eine Rolle.

Wasserzusatz	HZ Min.	HCl mval	NaOH mval
10 %	6,3	0,71	-0,01
20 %	6,5	0,69	+0,04
40 %	6,8	0,65	+0,08
50 %	7,1	0,62	+0,11
60 %	7,0	0,63	+0,10
80 %	7,2	0,62	+0,11
100 %	7,1	0,62	+0,11
Ausgangs- präparat	5,8	0,73	-0,09

Tabelle 3
Abhängigkeit der Autoxydation vom Wassergehalt
(Versuchsdauer 3 Monate)

Eine Aktivkohle, die überwiegend feine Poren besitzt, kann bei hohem Sorptionsvermögen für Säure eine geringe katalytische Aktivität zeigen.

Bedeutung des chemischen Charakters von Aktivkohle bei anderen katalytischen Prozessen

Auch bei anderen katalytischen Prozessen, die in Gegenwart von Aktivkohle verlaufen, kann der chemische Charakter ihrer Oberfläche von Bedeutung sein. Wie E. C. Larsen und J. H. Walton⁴⁾ fanden, wird die Autoxydation von Zinn(II)-chlorid durch Aktivkohle beschleunigt. Hierbei waren solche Kohlen am wirksamsten, die am wenigsten Säure sorbierten. Bei der Autoxydation von Kaliumurat zeigte die beste Wirksamkeit eine Kohle, die bei 800° aktiviert war. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, daß beim Zinn(II)-chlorid der zu oxydierende Teil ein Kation ist, dessen Sorption an einer Kohle bevorzugt ist, die nicht ausgesprochen basischen Charakter besitzt. Andererseits werden bei Aktivierungstemperaturen in der Nähe von 800° im allgemeinen Aktivkohlen mit relativ hohem Gehalt an basischen Gruppen erhalten. Es ist also verständlich, daß eine bei dieser Temperatur aktivierte Kohle bei der Autoxydation von Kaliumurat, bei dem das Anion oxydiert wird, besonders hohe Wirksamkeit aufweist.

Bei der Entfernung von H_2S aus Industriegasen durch Überleiten über Aktivkohlekontakte handelt es sich um eine Oxydation des H_2S zu Schwefel, die durch Aktivkohle katalysiert wird. Eine Untersuchung ergab: Eine Kohle, die im Betrieb die bessere Wirksamkeit gezeigt hatte, wies eine höhere katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 auf; bei ihr bestand auch ein höheres Sorptionsvermögen für HCl und ein kleineres für NaOH als bei einer Kohle mit geringerer Wirksamkeit. Das bisher vorliegende Material erlaubt noch keine weiteren Aussagen.

Aktivkohle kann Sauerstoff auf Metalle übertragen. Es handelt sich im Prinzip um den gleichen Vorgang, der sich als stromliefernde Reaktion im Luftsauerstoffelement abspielt. Unter geeigneten Bedingungen können hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Es wurde gefunden, daß auch in diesem Falle der chemische Charakter der Aktivkohleoberfläche von Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist, doch liegen hier die Verhältnisse nicht so einfach wie bei der Zersetzung von H_2O_2 . In Bild 6 ist der Reaktionsverlauf durch die zeitliche Abnahme eines über der Mischung Aktivkohle-Metall abgeschlossenen Volumens Sauerstoff wiedergegeben. Kurve 1 bezieht sich auf eine ausgesprochen basische Aktivkohle. Kurz unterhalb der Stelle, an der soviel Sauerstoff verbraucht ist, wie der vorhandenen Menge Zink äquivalent ist (Strich bei der Ordinate 41,5) hat sie einen schwachen Knick. Von da an findet Autoxydation der Aktivkohle statt, die langsamer verläuft als die katalytische Oxydation des Metalles. Kurve 3 bezieht sich auf eine Kohle des gleichen Typs, deren Oberfläche durch Oxydation vorwiegend sauer geworden war. Der Verlauf ist anders als bei der basischen Kohle. Zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Beginn größer, was mindestens zum Teil auf die vermehrte Abgabe von Ionen durch die Kohle an die Reaktionsflüssigkeit zurückzuführen ist, aber schon bald wird die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme kleiner, die Kurve verläuft flacher, ein Knick in der Nähe

der Stelle, die der vollständigen Oxydation des Metalles entspricht, ist nicht erkennbar. (Kurve 2 Bild 6 kann in diesem Zusammenhang außer Betracht bleiben).

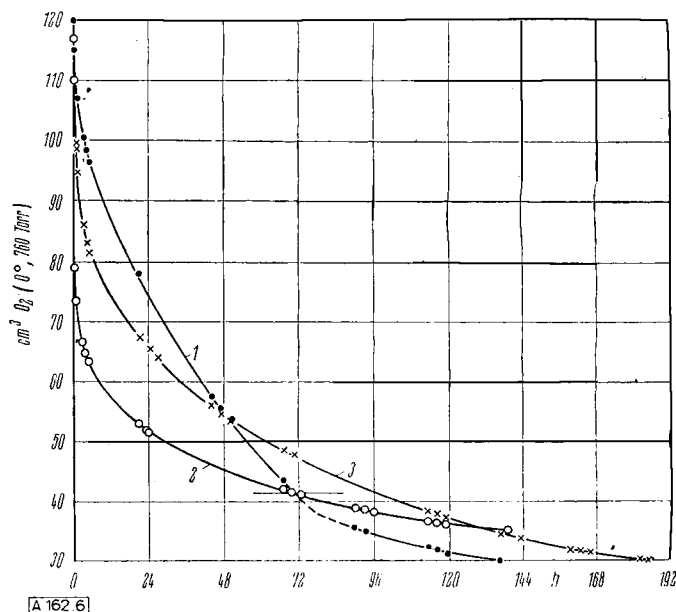


Bild 6

Kurve 1: 0,4 g Zn Din Sieb 40–70, 4,0 g Aktivkohle Din Sieb 20–40, 4 cm³ H_2O ;
Kurve 2: 0,4 g Zn Din Sieb 40–70, 4,0 g Aktivkohle Din Sieb 20–40,
4 cm³ NH_4Cl -Lösung (25 %);
Kurve 3: 0,4 g Zn Din Sieb 40–70, 4,0 g Aktivkohle Din Sieb 20–40, 9 h
bei 400° oxydiert, 4 cm³ H_2O .

Nicht in allen Fällen, in denen die Aktivkohle als Oxydationskatalysator wirkt, ist ein Einfluß des chemischen Charakters ihrer Oberfläche festzustellen. So ergab die Untersuchung der katalytischen Oxydation von Ameisensäure in Gegenwart von Aktivkohle keine Anzeichen dafür, daß die Geschwindigkeit des Vorganges von der Anzahl der basischen Gruppen abhängt. Für die Menge der von der Kohle aufgenommenen Säure spielt allerdings die Anzahl der basischen Gruppen eine Rolle, da die Ameisensäure im wesentlichen wie eine anorganische Säure durch Ionenaustausch gebunden wird.

Es soll noch erwähnt werden, daß auch ein Zusammenhang besteht zwischen dem chemischen Charakter einer Aktivkohle und ihrem Verhalten bei der Aufnahme von Wasser. Schon C. G. Lawson (1936) hat erkannt, daß der Vorgang der Sorption von Wasser verschieden ist, je nachdem die Kohle basische oder saure Reaktion zeigt. Die Erscheinung kann auf einen Unterschied in der Affinität der Wasserbindung zurückgeführt werden, der durch die verschiedene chemische Natur der basischen und der sauren Gruppen der Kohleoberfläche bedingt ist.

In einer besonderen Versuchsreihe konnte festgestellt werden, daß Aktivkohlen, die durch Oxydation an der Luft eine Vermehrung der sauren Gruppen erfahren haben (das geschieht in merklichem Maße schon beim Trocknen), bei kleineren Wasserdampfensionen Wasser aufnehmen als vorher.

Es ist zu erwarten, daß die Beachtung des chemischen Charakters der Oberfläche von Aktivkohle unsere Kenntnisse von dem Verhalten der Kohle besonders bei katalytischen Prozessen bereichern wird.

Zusammenfassung

Der chemische Charakter von Aktivkohle beruht auf der Anwesenheit von Oberflächenverbindungen, die basisches oder saures Verhalten zeigen. Ihre quantitative Bestimmung kann durch Messungen der Sorption einer starken Säure bzw. einer starken Base erfolgen. Die katalytische Aktivität von Aktivkohle bei der Zersetzung von H_2O_2 ist abhängig von dem chemischen Charakter ihrer Oberfläche. Mit Hilfe der Bestimmung der katalytischen Aktivität, gemessen durch die Halbwertszeit der unter festgelegten Bedingungen ablaufenden Zersetzungsreaktion, lassen sich geringe Änderungen des Oberflächenzustandes von Aktivkohlen erfassen. Es werden noch weitere in Gegenwart von Aktivkohle stattfindende katalytische Reaktionen angeführt, bei denen der chemische Charakter ihrer Oberfläche von Bedeutung ist.

Eingeg. am 10. August 1948. [A 162]