

folgendes Bild. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 für verschiedene Substanzen beispielsweise die Diffusionszeiten angegeben, in

Sorbend/Adsorbens	Mess. Temp. °C	Diff. Zeit für $d=2$ mg τ min.	Oberfl. Diff. Koeff. $\text{cm}^2/\text{sec.}$	mittl. Aktiv. Energie Q' kcal/Mol aus Diff. Koeff.	aus zeitl. Gew.-Änd.	Adsorpt. wärme kcal/Mol.	Akt. Energ. in % der Ads. Wärme
Heptan/Kohle	-40	—	$5,5 \cdot 10^{-6}$	11	9,5	13	80
	-50	—	$1,9 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
Heptan/Silikagel ..	-40	—	—	—	10,5	13	80
	-50	520	$1 \cdot 10^{-6} \text{ *)}$	—	—	—	—
Methanol/Silikagel	-50	220	$2,4 \cdot 10^{-6}$	—	—	9	16
	-60	—	—	—	—	—	55
Toluol/Silikagel ...	-30	—	—	—	—	13	15
	-40	—	—	—	—	—	85
	-50	1600	$3,3 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—

Tabelle 3

Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien

*) Die Diffusionskoeffizienten von Methanol und Toluol ergeben sich aus den Messungen, wenn man für Heptan den wahrscheinlichen Wert $D_{-50} = 10^{-6}$ zugrunde legt.

denen bei einer Meßtemperatur von -50°C und einer Beladung von 30 mg eine Gewichtsänderung von 2 mg auftritt. Die geringste Beweglichkeit weist Toluol auf, dann folgen Heptan und Methanol, während Pentan auch bei der Temperatur der festen Kohlensäure noch verhältnismäßig rasch diffundiert. Ein Vergleich mit den ebenfalls angegebenen Adsorptionswärmern zeigt,

dass diese jedenfalls nicht allein für die Beweglichkeit maßgebend sind, denn z. B. Toluol und Methanol werden etwa mit gleicher Energie an Silikagel adsorbiert, sondern dass als wesentliche Faktoren noch die Molekellgröße und Gestalt hinzukommen. Das bisherige Versuchsmaterial reicht jedoch noch nicht aus, um diese Zusammenhänge schon jetzt weiter zu diskutieren.

Bei der geplanten Fortsetzung der Arbeit soll daher zunächst durch Untersuchung möglichst vieler verschiedenartiger Substanzen und Adsorbentien das Material erweitert werden. Ferner soll neben den von praktischen Gesichtspunkten zwar wichtigen porösen Adsorbentien ein System mit möglichst glatten Oberflächen untersucht werden. Zu diesem Zweck wird aus geordnet gebündelten dünnen Glasfäden von bestimmbarer Dicke ein Adsorbens aufgebaut, dessen Oberflächen und Porenverhältnisse weitgehend definiert sind. Schließlich besteht u. a. noch die Möglichkeit mit der entwickelten Waage besonders einfach die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Gasen bei konstantem Druck zu messen.

Die Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. P. Harteck, für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Diskussionen, ebenso wie für die in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft herzlichst zu danken.

Eingeg. am 17. September 1949. [A 229]

Oberflächenchemie des Kohlenstoffs

Von Prof. Dr. U. HOFMANN, Regensburg*) und Dr. G. OHLERICH, Rostock

Es können Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen auf der Kohlenstoff-Oberfläche erzeugt und nachgewiesen werden. Die hierbei und bei der Adsorption wie bei der katalytischen Leistung wirksame Oberfläche kann im Elektronenmikrobild sichtbar gemacht werden. Anscheinend spielen aktive Stellen für die HBr-Katalyse keine Rolle, vielmehr ist das in den Basisflächen zutage liegende Sechsecknetz der C-Atome für die untersuchten Eigenschaften des Kohlenstoffs wirksam. Die katalytische Leistung von 100 C-Atomen in der Oberfläche beträgt bei 150° ungefähr 20 Moleküle HBr pro Stunde.

Oberflächenoxyde

Sauerstoff-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs sind oft beschrieben worden. Durch Erhitzen von Kohlenstoff in Sauerstoff oder Luft bei Temperaturen kurz unterhalb der Entzündung wird der Kohlenstoff durch Bedeckung mit Sauerstoff-Verbindungen befähigt, nach dem Eintragen in Lösungen Laugen zu neutralisieren und aus Salzen Säuren in Freiheit zu setzen¹). Seine Oberfläche trägt jetzt „Sauerer Oberflächenoxyde“. Bringt man dagegen vorher bei hoher Temperatur, z. B. 1000° , entgasten Kohlenstoff bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff oder Luft in Berührung, so wird er jetzt befähigt, Säuren zu neutralisieren. Der Kohlenstoff besitzt jetzt „Basische Oberflächenoxyde“²). Bei Kohlenstoff mit sehr großer Oberfläche entspricht die Menge der bei der Neutralisation wirksamen „Sauerer Oberflächenoxyde“ mehreren mal pro Gramm Kohlenstoff³). Die Höchstmenge an „Basischen Oberflächenoxyden“ ist bisher beträchtlich niedriger gefunden worden. Da die „Sauerer Oberflächenoxyde“ infolge ihrer größeren Menge der Untersuchung leichter zugänglich sind, haben wir uns zunächst ihrem Studium zugewandt. Die Untersuchungen wurden von dem einen von uns 1935 mit F. Pankel begonnen⁴), dann mit H. E. Anker und E. König fortgesetzt und schließlich von uns bis Kriegsende auf den vorliegenden Stand gebracht.

Als geeignetes Ausgangsmaterial diente reiner Kohlenstoff sehr großer Oberfläche, der aus Carboraffin sowie aus selbstbereiteter Zuckerkohle⁵) durch weitgehende Befreiung von Asche und mindestens 12stündigem Verkoken bei 1000° in N_2 , H_2 -Strom oder Vakuum hergestellt worden war.

Die Bedeckung mit „Sauerer Oberflächenoxyden“ erfolgte durch etwa 12stündiges Aufwirbeln des fein gepulverten Kohlenstoffs

in trockenem Sauerstoff bei etwa 500° möglichst nahe der Entzündungstemperatur oder durch mehrstündiges Erwärmen in einem Gemisch von konzentrierter HNO_3 und H_2SO_4 bei etwa 80° . Bei der zweiten Behandlungsart erwies die Analyse, dass nach sorgfältigem Auswaschen keine nennenswerten Mengen von Stickstoff- oder Schwefel-Verbindungen vom Kohlenstoff festgehalten worden waren.

Nach der Oxydation enthält der Kohlenstoff sehr viel adsorbiertes CO_2 oder H_2O . Vor jeder Untersuchung wurde daher der Kohlenstoff 6 h im Hochvakuum bei 300° entgast und anschließend vor CO_2 und H_2O -Dampf geschützt. Die ausreichende Wirkung dieser Entgasung zeigt u. a. in Tabelle 2 die Analyse der mit CO_2 aktivierten Zuckerkohle, die nach dem Entgasen 97,1% C ergab, während sie direkt nach der Aktivierung vor dem Entgasen nur 86% C gegeben hatte.

Die Belegung der Oberfläche mit „Sauerer Oberflächenoxyden“ lässt sich am einfachsten durch Neutralisation mit Alkalilauge messen. Da es sich um eine Reaktion in der Oberfläche des Kohlenstoffs handelt, die im Prinzip der Langmurschen Adsorptionsisotherme folgt, muss bei jeder Messung vollständige Neutralisation gesichert sein. Deswegen wurde stets durch Messung mit verschiedener Konzentration und Menge der Lauge geprüft, ob der Endwert der NaOH-Neutralisation getroffen worden war. Bild 1 zeigt als Beispiel eine Neutralisationsisotherme „Sauerer Oberflächenoxyde“ mit Lauge. Man sieht, dass hier

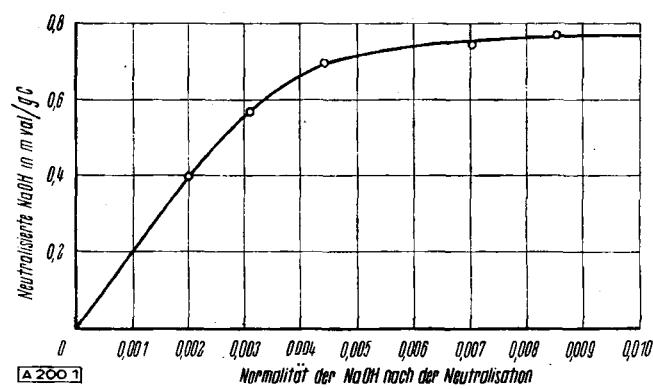


Bild 1

Neutralisationsisotherme der „sauerer Oberflächenoxyde“ an einer Adsorptionskohle (Supranorit) mit wässriger NaOH; nach F. Pankel.

*) Vorgetragen auf der Tagung der GDCh Hannover am 3. 9. 1948.

1) Vgl. u. a. H. R. Kruyt u. G. S. de Kadt, Kolloid-Z. 47, 44 [1929].

2) Vgl. u. a. A. Frumkin, ebenda 51, 123 [1930].

3) Vgl. u. a. A. King, J. chem. Soc. [London] 1937, 1489; J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4473 [1932].

4) Dissertation, TH. Berlin 1937.

5) Vgl. U. Hofmann u. F. Sinkel, Z. anorg. Chem. 245, 85 [1940].

der Endwert der Neutralisation bei einer Normalität der Lauge von 0,01 n mit genügender Annäherung erreicht wurde. Zu jeder einzelnen Messung wurde z. B. 0,1 g Kohlenstoff mit 50 cm³ einer 0,05 n NaOH 12 h geschüttelt, dann der Kohlenstoff durch Zentrifugieren zum Absitzen gebracht, die klare Lauge abpipettiert und gegen Methylrot titriert.

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens diente die Adsorption von Methylenblau und Phenol. Auch hier wurde kontrolliert, ob jeweils vollständige monomolekulare Bedeckung der Oberfläche erreicht worden war. Zum Vergleich bringt Bild 2 eine Adsorptionsisotherme für Phenol. Für die einzelnen Messungen wurden z. B. 0,1 g Kohlenstoff

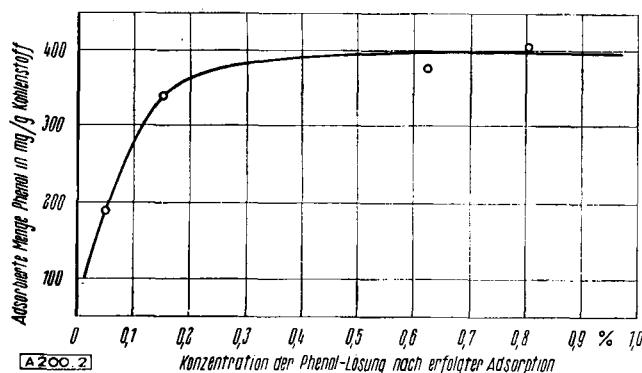


Bild 2

Adsorptionsisotherme von Phenol an einer Adsorptionskohle (Supranorit); nach F. Pankel.

mit 10 cm³ 1proz. Phenol-Lösung 2 h geschüttelt, dann zentrifugiert und der Gehalt der Phenol-Lösung im Interferometer gegen die Ausgangslösung bestimmt, oder es wurden 0,1 g Kohlenstoff mit 100 cm³ einer 0,075proz. Methylenblau-Lösung geschüttelt, dann zentrifugiert und der Gehalt der Methylenblau-Lösung gegen die Ausgangslösung nach geeignetem Verdünnen im Kolorimeter visuell bestimmt.

Bei allen drei Bestimmungen wurde stets die gleiche Lösung ohne Kohlenstoff mitgeschüttelt und ihre Änderung zur Kontrolle ermittelt.

Zur Methylierung wurden 0,3–0,5 g Kohlenstoff mit 30 cm³ ätherischer Diazomethan-Lösung unter häufigem Umschütteln behandelt, nach 3 h erneut Diazomethan-Lösung zugefügt und so weiter verfahren, bis keine Einwirkung mehr erfolgte, was nach spätestens 2 Tagen der Fall war. Dann wurde filtriert, der Kohlenstoff mit Äther und Benzol gewaschen, bei 110° getrocknet und die Methoxyl-Gruppen nach Vieböck bestimmt. Zur Verseifung wurde 6 h mit 1 n HCl auf dem Wasserbad erwärmt, mit insgesamt 3 l heißem Wasser gewaschen und dann bei 110° getrocknet.

Tabelle 1 (in den beiden oberen Reihen) und Tabelle 2 bringen eine Auswahl der gleichlautenden Ergebnisse und zwar in jeder Tabelle an einem und demselben in der Reihenfolge von oben nach unten behandelten Präparat.

Tabelle 1 und 2 zeigen in Spalte 2, daß durch die Bedeckung mit „Sauerer Oberflächenoxyden“ der Sauerstoff-Gehalt des hier untersuchten Kohlenstoffs (als Rest vom C-, H-, N- und Aschegehalt ermittelt) 10% bis 15% vergrößert, während er vorher, im verkohnten Zustand höchstens 1–3% betragen hatte. An Kohlenstoff mit genügend großer Oberfläche sind also die „Sauerer Oberflächenoxyde“ leicht analytisch nachzuweisen.

Die Neutralisation von HCl (Tabelle 1, Spalte 3) war im verkohnten Zustand und nach Bedeckung mit „sauerer Oberflächenoxyden“ niedrig. Sie kann wahrscheinlich auf die in geringer Menge anwesenden „basischen Oberflächenoxyde“ zurückgeführt werden, die stets entstehen, wenn Kohlenstoff bei Zimmertemperatur mit Luft in Berührung kommt. Wie Brinkmann⁶) kürzlich betonte, scheint ihre Anwesenheit die Bestimmung der „sauerer Oberflächenoxyde“ nicht wesentlich zu stören.

Dagegen ließ sich die Neutralisation von wässriger NaOH (und ebenso wässriger KOH) durch Bedeckung mit „sauerer Oberflächenoxyden“ von verschwindend kleinen Werten bis auf 4 mval/g Kohlenstoff steigern. In alkoholischer KOH wurden sogar bis zu 7,5 mval/g neutralisiert (Tabelle 1, Spalte 3). Ungefähr dieser Mehrbetrag von 3,5 mval wurde durch Hydrolyse wieder abgespalten, wenn der mit alkoholischer KOH neutralisierte Kohlenstoff in Wasser eingetragen wurde. Es liegt nahe, diese große Neutralisationswirkung darauf zurückzuführen, daß die „sauerer Oberflächenoxyde“ mit Wasser Hydroxyl-Gruppen bilden, deren H-Ionen sauer reagieren.

Die Existenz solcher Gruppen auf der Kohlenstoff-Oberfläche ließ sich unabhängig durch Methylieren mit Diazomethan nachweisen, bei der wieder 7,5 m Mol CH₃O-Gruppen/g Kohlenstoff gebunden wurden (Spalte 5).

Insgesamt waren also etwa 7,5 mval OH-Gruppen auf der Kohlenstoff-Oberfläche gebunden. Wie groß diese Menge ist, ergibt sich daraus, daß die Oberfläche des gleichen Kohlenstoffs bei vollständiger monomolekularer Bedeckung mit Phenol etwa 7 m Mol/g Kohlenstoff aufnimmt. Daß diese OH-Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs gebunden sind, folgt daraus, daß die Röntgenstruktur der Kohlenstoff-Kristalle durch die Bedeckung mit „sauerer Oberflächenoxyden“ nicht beträchtlich geändert wird.

⁶) Diese Ztschr. 60, 60 [1948], 61, 378. [1949].

1 Präparat und Vorbehandlung	2 Analyse				3 Neutralisation von HCl wäßrig mval/g	4 Adsorption von Methylenblau mg/g	5 Methoxyl-Gruppen n. Methylierg. m. CN ₂ H ₅ gesamt m Mol CH ₃ O-/g: m Mol CH ₃ O-/g davon ver- seifbar
	C %	H 1%	N %	Asche %			
Carboraffin verkohlt	98,0	0,56	0,04	0,10	0,6	0,4	0,5
Carb. verk. mit NO ₂ H oxyd. „sauerer Oberfl.-Oxyde“	82,5	0,71	0,08	0,13	0,7	4,0	7,5
Carb. m. „sauerer Oberfl.-Oxyde“ mit NH ₃ behandelt bei 110°	77,1	1,61	5,5	0,11	1,3	1,9	4,0
" 135°	84,1	2,0	5,6	0,17	1,2	—	3,3
" 255°	83,6	1,25	7,5	0,16	—	2,3	158
" 315°	82,5	1,31	7,5	0,17	0,8	1,0	2,5
" 330°	79,9	1,19	8,7	0,18	—	0,8	188
" 410°	77,3	1,62	10,0	0,17	2,9?	1,0	1,7
Alle Messungen wurden an den „sauerer Oberflächenoxyden“ nach Entgasen im Hochvakuum bei 300°, an den Stickstoff-Verbindungen nach Entgasen im Hochvakuum bei der Temperatur der NH ₃ -Behandlung ausgeführt.							

Tabelle 1. Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs.

1 Präparat und Vorbehandlung	2 Analyse			3 Neutralisation von NaOH wäßrig mval/g	4 Adsorpt. v. Phenol mg Phenol/g	5 Katalyt. Leistung bei 140° m Mol HBr pro g u. h	6 Aktivierungs- wärme kcal	7 S-Bindung mg/g
	C %	H %	Asche %					
Zuckerkohle 300° „roh“	70,5	2,2	0	2	14	0,09	10–15	300
Zuckerkohle verkohlt	97,8	0,5	0	0	12	2,4	13–16	0
Zuckerkohle verk. aktiviert	97,1	0,2	0	0	290	6,7	18–20	200
Zuckerk. verk. akt. mit O ₂ bei 400° behandelt, „sauerer Oberfl.-Oxyde“	88,9	0,1	0,1	1,1	210	3,8	15–20	200
Alle Messungen wurden nach Entgasen der Präparate im Hochvakuum bei 300° durchgeführt.								

Tabelle 2. Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen, Adsorption und katalytische Leistung.
Nach Untersuchungen mit F. Pankel, H. E. Anker und E. König.

Beim Verseifen der mit Diazomethan methylierten „saueren Oberflächenoxyde“ mit 1 n HCl wird nur ein Teil der CH_3O -Gruppen abgespalten und zwar entspricht der verseifte Anteil ungefähr den mit wäßriger Lösung neutralisierbaren OH-Gruppen (Spalte 5). Vielleicht liegen also zwei Arten von Hydroxyl-Gruppen vor. Die eine Art (im obigen Beispiel 3,5 mval) ist schwächer „sauer“, nur mit alkoholischer KOH neutralisierbar, ihre Kaliumsalze hydrolysieren in Wasser, ihre „Methyläther“ sind schwer verseifbar. Die andere Art (im obigen Beispiel 4 mval) ist stärker „sauer“, auch mit wäßriger Lauge neutralisierbar, ihre „Methylester“ sind leicht verseifbar. Doch sind diese Versuche nicht genau genug um auszuschließen, daß vielleicht nur ein allmählicher Übergang von stärker zu schwächer saueren Gruppen vorliegt.

Es war interessant zu erfahren, welchen Einfluß die „saueren Oberflächenoxyde“ auf das Adsorptionsvermögen und die katalytische Leistung haben. Bei der Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ wird der Kohlenstoff stets teilweise abgebrannt. Solch langsames Abbrennen vergrößert bekanntlich die Oberfläche noch nicht vollständig aufgelockerter Kohlenstoffe, was als „Aktivierung“ bezeichnet wird. Ein Beispiel bringt der Vergleich der Methylenblau-Adsorption in Tabelle 1 in der ersten und zweiten Zeile. Um also den Einfluß der Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ ohne gleichzeitige Aktivierung, die das Adsorptionsvermögen und die katalytische Leistung ihrerseits vergrößern würde, messen zu können, wurde der Kohlenstoff, und zwar Zuckerkohle (Tabelle 2), zunächst durch Abbrennen in CO_2 bei 950° so lange aktiviert, bis die Oberfläche durch weiteres Abbrennen nicht mehr vergrößert wurde, was nach etwa 50 proz. Abbrand der Fall war. Dann erst wurde die Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ durchgeführt. Wie empfindlich die Zuckerkohle gegen Aktivierung war, zeigt die erfolgte Steigerung des Adsorptionsvermögens gegenüber dem verkohlenen Zustand (Tabelle 2). Bei diesen Versuchen war die erreichte Neutralisationswirkung der „saueren Oberflächenoxyde“ nicht sehr groß (in Tabelle 2: 1,1 mval pro g Kohlenstoff), was zum Teil auf die geringe Größe der Oberfläche der Zuckerkohle zurückzuführen ist. Trotzdem bewirkte die Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ eine beträchtliche Verringerung der Adsorption von Phenol und der katalytischen Leistung.

Die katalytische Leistung wurde an der Bildung von HBr aus H_2 und Br_2 gemessen⁷⁾. Ein bei 0° mit Brom gesättigter Strom von Wasserstoff wurde bei 140° über den Kohlenstoff geleitet und die Strömungsgeschwindigkeit so lange gesteigert, bis die zeitliche Ausbeute an HBr bei weiterer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit (auf mindestens das Doppelte) nicht mehr zunahm, und somit den Höchstwert erreicht hatte, den der Kohlenstoff zu liefern vermochte. Dieser Höchstwert ist in Spalte 5 der Tabelle 2 als „Katalytische Leistung“ eingetragen. Rechnungen nach der Gleichung von C. Wagner⁸⁾ machen es sicher, daß bei den Versuchsbedingungen die Diffusion in den Mikroporen⁹⁾ des Kohlenstoffs die katalytische Leistung nicht beeinflußte und in den Makroporen wahrscheinlich zu vernachlässigen war. Dafür sprach auch die gute Proportionalität der zeitlichen Ausbeute mit der Menge des Kohlenstoffs und vor allem, daß die Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ einen so großen Unterschied in der katalytischen Leistung hervorrief; denn die Aufbringung der „saueren Oberflächenoxyde“ dürfte die Struktur des vorher bestaktivierten Kohlenstoffs nicht sehr verändern, jedenfalls aber die Diffusion in den Makroporen nicht verzögern. Die von uns gemessene katalytische Leistung darf also als Maß für die katalytisch wirksame Oberfläche gelten.

Die Herabsetzung der Adsorption von Phenol und der katalytischen Leistung bei der HBr-Bildung durch „sauere Oberflächenoxyde“ zeigt also, daß alle drei Vorgänge auf derselben Oberfläche des Kohlenstoffs zu lokalisieren sind.

Zum Vergleich wurde die bei 300° hergestellte, nicht durch Verkohlen gereinigte, „rohe Zuckerkohle“ untersucht. Diese Kohle enthält, wie der niedrige C-Gehalt und der hohe H-Gehalt zeigen, noch große Mengen von Kohlenstoff-Verbindungen, die an die Oberfläche ihrer Graphit-Keime gebunden sind und diese bedecken. Diese rohe Zuckerkohle neutralisierte viel NaOH (in Tabelle 2: 2mval/g), doch waren ihre Phenol-Adsorption und ihre katalytische Leistung sehr niedrig. Für die Adsorption und katalytische Leistung ist also die reine Oberfläche der Kohlenstoffkristalle wirksam, während sich für die Neutralisation von Alkalilauge auch in den Kohlenstoffverbindungen der rohen Zuckerkohle saure Gruppen finden. Die reine Kohlenstoffoberfläche wird durch Erhitzen auf 1000° (wie beim Verkoken oder Aktivieren) erhalten¹⁰⁾.

Bei der Messung der katalytischen Leistung wurde durch Messungen bei 140–180° die Aktivierungswärme für die HBr-Bildung an Kohlenstoff ermittelt. Sie lag zwischen 13 und 20 kcal. Die Werte streuten bei den einzelnen Proben so stark, daß die Unterschiede je nach der Vorbehandlung uns nicht sicher erscheinen, doch ist es wahrscheinlich, daß die Aktivierungswärme bei „roher Zuckerkohle“ etwas niedriger liegt (10–15 kcal).

Schwefel-Verbindungen auf der Kohlenstoff-Oberfläche

Zum Vergleich wurden an der Zuckerkohle die von Wibaut und von Juza¹¹⁾ beschriebenen Schwefel-Verbindungen untersucht.

Diese wurden durch 2 Tage langes Erhitzen des Kohlenstoffs mit überschüssigem Schwefel im Einschmelzrohr bei 600° hergestellt, im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff, Toluol und Alkohol erschöpfend gewaschen, getrocknet und schließlich durch Schmelzen mit Na_2O_2 analysiert.

Die Menge des so gebundenen, unauswaschbaren Schwefels steigt bekanntlich mit wachsender Oberfläche des Kohlenstoffs¹²⁾. An der Zuckerkohle in Tabelle 2 war die Schwefel-Bindung im verkohlenen Zustand gleich Null, nach Aktivierung, nach Bedeckung mit „saueren Oberflächenoxyden“ und bei der rohen Zuckerkohle aber sehr hoch. Der Betrag dieses an der Oberfläche gebundenen Schwefels ist also nur von der Größe der zugänglichen Kohlenstoff-Oberfläche abhängig. Er ist aber unabhängig davon, ob diese Oberfläche rein oder mit Kohlenstoff-Verbindungen oder mit „saueren Oberflächenoxyden“ bedeckt ist. Dies ist einleuchtend, weil es denkbar ist, daß bei der hohen Darstellungstemperatur die anderen Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs durch den Schwefel zersetzt werden.

Bei der Darstellung dieser Schwefel-Verbindungen entsteht stets etwas Schwefelkohlenstoff. Doch erfolgt keine merkliche Aktivierung des Kohlenstoffs durch diesen „Abbrand“, wie die niedrige Schwefel-Bindung an der verkohlenen Zuckerkohle in Tabelle 2 zeigt.

Stickstoff-Verbindungen auf der Kohlenstoff-Oberfläche

Die „saueren Oberflächenoxyde“ reagieren beim Überleiten von reinem, trockenem Ammoniak bei erhöhter Temperatur, besonders oberhalb 200°, unter Bildung von Stickstoff-Verbindungen.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen wurde reines mit Natriumamid getrocknetes Ammoniak unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit 10–20 h über den in dünner Schicht ausgebreiteten Kohlenstoff geleitet. Darauf wurde der Kohlenstoff bei der gleichen Temperatur etwa 6 h im Hochvakuum entgasst, um adsorbiertes Ammoniak zu entfernen. Die Stickstoff-Bestimmung erfolgte nach Kjeldahl. Die Präparate lösten sich beim Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure mit Kaliumsulfat und Quecksilber nach einigen Stunden farblos auf.

Der Stickstoff-Gehalt der Präparate stieg mit der Temperatur der Einwirkung bis auf 10%, das entspricht rund 7 mAtom Stickstoff/g. Aus diesen bereits im Hochvakuum entgassten Präparaten gingen beim Schütteln mit wäßriger HCl und NaOH sowie mit alkoholischer KOH nur geringe Mengen NH_3 in Lösung und zwar zunehmend weniger, bei je höherer Temperatur das NH_3 angelagert worden war (z. B. in Tabelle 1 in 0,1 n HCl bei dem 110°- NH_3 -Präparat: 1,3 mMol NH_3 /g; bei dem 410°- NH_3 -Präparat: 0,03 mMol NH_3 /g).

Durch die NH_3 -Behandlung wurden also offenbar Stickstoff-Verbindungen am Kohlenstoff erzeugt. Da das Röntgenbild des Kohlenstoffs keine beträchtliche Änderung erfuhr, muß die Bildung an der Oberfläche der Kohlenstoffkristalle erfolgt sein.

Für die Bildung von Stickstoff-Oberflächenverbindungen sprechen weiter folgende Änderungen der Eigenschaften der Präparate:

1) Mit der Stickstoff-Bindung sinkt die Zahl der Alkalilauge neutralisierenden Gruppen (Spalte 3) und zwar nimmt

⁷⁾ Vgl. Beschreibung des Verfahrens bei U. Hofmann u. W. Lemcke, Z. anorg. Chem. 208, 194 [1932].
⁸⁾ Z. Physik. Chem. 193, 1 [1943].
⁹⁾ Vgl. E. Wicke, Kolloid-Z. 86, 167, 295 [1939].
¹⁰⁾ Brewer u. Reyerson (Ind. Engng. Chem. 26, 1002 [1934]) haben in Bestätigung älterer Arbeiten von Langmuir aus dem kinetischen Verlauf der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ bei rund 1000° (was unserer Aktivierung entspricht) geschlossen, daß eine der beiden Moleküle CO so zögernd abgegeben wird, daß sie als fest in der Oberfläche gebunden angenommen werden muß. Sie vermuten, daß hier die Bildung eines Oberflächenoxydes erfolgt ist. Die Analysen unserer mit CO_2 bei 950° aktivierten Präparate beweisen aber jedenfalls, daß nach dem Entgasen im Hochvakuum bei 300° keine beträchtlichen Mengen an Sauerstoff mehr an der Oberfläche gebunden waren, die mit der Menge und der Wirkung der saueren Oberflächenoxyde vergleichbar wären.
¹¹⁾ J. P. Wibaut u. E. J. v. d. Kam, Recueil. trav. chim. Pays-Bas 49, 121 [1930]; R. Juza u. W. Blanke, Z. anorg. Chem. 210, 821 [1933].
¹²⁾ U. Hofmann u. P. Nobbe, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1821 [1932].

die neutralisierte Menge alkoholischer KOH ungefähr um den gleichen Betrag ab, wie mAtome Stickstoff gebunden worden sind:

1 g 110°-NH ₃ -Präp.	enthält 3,9 mAt N u.	bindet 3,5 mval KOH weniger.
1 „ 135°	„ 4,0 mAt N „	„ 4,2 mval KOH „
1 „ 255°	„ 5,4 mAt N „	„ 5,2 mval KOH „
1 „ 315°	„ 5,4 mAt N „	„ 5,0 mval KOH „
1 „ 330°	„ 6,3 mAt N „	„ 5,8 mval KOH „
1 „ 410°	„ 7,1 mAt N „	„ 6,3 mval KOH „

Es gewinnt also den Anschein, wie wenn auf jedes gebundene Atom Stickstoff eine sauer reagierende Hydroxyl-Gruppe auf der Oberfläche verschwindet, also, als ob aus einer OH-Gruppe eine OH₄-Gruppe oder eine NH₂-Gruppe wird.

2) Durch die Stickstoff-Bindung sinkt das Adsorptionsvermögen für Methylenblau (Spalte 4). Die Stickstoff-Verbindungen werden also offenbar von der adsorptionsfähigen Oberfläche angelagert und behindern jetzt die Adsorption in stärkerem Maße als vorher die „sauereren Oberflächenoxyde“.

3) Durch die Stickstoff-Bindung ändert sich die Benetzbarekeit des Kohlenstoffs. Beim Schütteln in mit Benzol überschichtetem Wasser geht der Kohlenstoff:

Nach Verkoken vollständig ins Benzol.

Nach Bedeckung mit „sauerem Oberflächenoxyden“ vollständig ins Wasser.

Nach Bindung von Stickstoff verteilt er sich zwischen beide Flüssigkeiten und zwar mit steigender Temperatur der NH₃-Behandlung mit stärkerer Bevorzugung des Benzols.

Der H- und N-Gehalt der Analyse läßt es möglich erscheinen, daß bei 110° aus den „sauerem“ Gruppen der Oberflächenoxyde Ammoniumsalze entstanden sind. Auch ist hier die neutralisierte Menge HCl mit 1,3 mval der dabei in Lösung gehenden Menge an NH₃ äquivalent. Bei den höheren Temperaturen wurde bei der NH₃-Behandlung Wasser-Abgabe beobachtet, auch geben die Präparate dann sehr viel weniger NH₃ an Lösungen ab. Beides spricht für die Bildung von NH₂-Gruppen unter Wasserabspaltung. Doch haben diese „Amine“, wie der geringe HCl-Eintausch zeigt, keine deutlich basischen Eigenschaften, sondern scheinen mehr Säureamiden zu gleichen.

Die experimentellen Ergebnisse reichen noch nicht aus, um Strukturformeln für die Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs zu rechtfertigen. Sie zeigen aber deutlich, daß die Oberfläche des Kohlenstoffs verschiedenartige beständige Verbindungen bilden kann und sie geben die Hoffnung, daß sich noch mancherlei andere chemische Umsetzungen auf ihr durchführen lassen.

Der Ort der aktiven Eigenschaften auf der Kohlenstoff-Oberfläche

Aktive Stellen und aktive Oberflächen.

Die katalytische Leistung eines festen Katalysators wird oft, auf besondere „aktive Stellen“ der Oberfläche zurückgeführt. Die Untersuchung des Rußes „Thermax“ gab die Möglichkeit,

dies für den Kohlenstoff als Katalysator bei der Bromwasserstoff-Bildung zu prüfen. Der Ruß zeigt im Elektronenmikroskop deutlich die Oberfläche seiner Körner. Nach Messung des Adsorptionsvermögens bleibt dabei das Innere der Körner im wesentlichen unzugänglich¹³⁾, denn das Adsorptionsvermögen stimmt mit der Größe der äußeren Oberfläche der Körner überein und ändert sich nicht, wenn die Körner durch Graphitieren in Einkristalle verwandelt werden. Die auf Bild 3–5 sichtbare Oberfläche ist also wirklich die Oberfläche, die bei der Adsorption und der katalytischen Leistung wirkt. Beim Erhitzen unter Ausschluß von Luft geht bis 1300° der Ruß im wesentlichen unter Zersetzung der letzten Kohlenstoff-Verbindungen in elementaren Kohlenstoff über. Die kugelförmigen Körner bestehen dann aus rund 10⁶-Krystallen von 30 Å Größe. Nach Erhitzen auf 3000° sind aus jedem Korn ein oder wenige Graphitkrystalle mit deutlich hexagonaler Begrenzung geworden. Die Gesamtoberfläche hat sich dabei nicht beträchtlich geändert, wie auch die Methylenblau-Adsorption (Tabelle 3) zeigt, die konstant bleibt und recht gut der im Bild ausgemessenen Oberfläche entspricht, wenn man, wie üblich, 1 mg Methylenblau gleich 1 m² setzt. Wohl aber wird die Oberfläche jedes Korns nach 3000° nur von einem oder wenigen Graphitkrystallen gebildet, während nach 1300° noch rund 10⁴ Graphitkrystalle in ihr liegen. Bei mittlerer Temperatur beträgt z. B. nach Erhitzen auf 1620° die Krystallgröße 70 Å. Die Oberfläche enthält dann rund 10³ Graphitkrystalle. Im Elektronenmikroskop ist deutlich zu sehen, wie jetzt die Ecken dieser größeren Krystalle aus der Oberfläche herausragen.

In Bezug auf die sehr interessanten Mitteilungen von H. König¹⁴⁾, der unter dem Elektronenmikroskop beobachtete, daß Kohlenstoffteilchen von einigen μ Größe durch die auftreffenden Elektronen so heiß werden können, daß sie schmelzen oder graphitieren, sei darauf hingewiesen, daß wir bei Ruß „Thermax“ im Mikroskop nie eine deutliche Änderung der Korngestalt oder Korngröße während der Belichtung beobachteten. Wahrscheinlich hält sich bei der geringen Größe unserer Körner und der nicht besonders starken Belichtung die Erwärmung in mäßigen Grenzen. Von jedem Rußpräparat der Bilder 3–5 wurden 15–30 Aufnahmen angefertigt, die stets den gleichen Befund zeigten.

Die Messung der katalytischen Leistung des Rußes Thermax durch Hofmann und Höper¹⁵⁾ und Ruess und Vogt¹⁶⁾ ergab denselben Wert für alle drei Erhitzungsstufen (Tabelle 3).

Vorerhitzung des Rußes	Krystall- gröÙe Å	Oberfläche		Katalyt. Leistg. bei 150° mMol HBr pro g u. h
		m ² /g	mg/g	
24 h 1300°	30	8	4	0,04,
2 h 1620°	70	8	4	0,05,
24 h 3000°	3500	8	3,6	0,04,

Tabelle 3. Katalytische Leistung an Thermax-Ruß;
nach Untersuchungen mit W. Höper und F. Vogt

¹³⁾ A. Ragoss, U. Hofmann u. R. Holst, Kolloid-Z. 105, 118 [1943].

¹⁴⁾ Naturwiss. 34, 108 [1947].

¹⁵⁾ Ebenda 31, 225 [1944]. ¹⁶⁾ Mh. Chemie 78, 222 [1948].

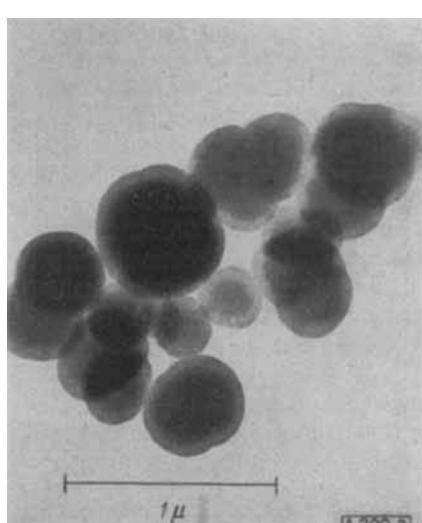


Bild 3
Thermax-Ruß 1300°

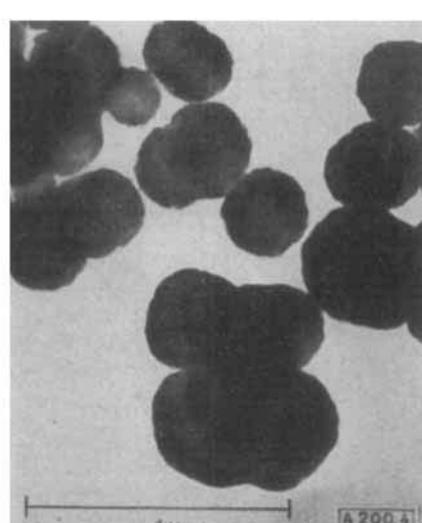


Bild 4
Thermax-Ruß 1620°

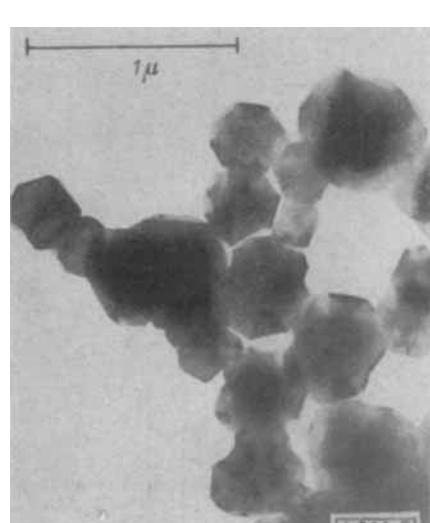


Bild 5
Thermax-Ruß 3000°

Um die Mängel der Reproduktion auszugleichen, wird hier (statt 1600°) die nächst höhere Erhitzungsstufe abgebildet, die zwar weniger aber deutlichere Krystallecken in der Kornoberfläche erkennen läßt

Wenn die katalytische Leistung hier durch „aktive Stellen“ in der Oberfläche erfolgen würde, sollte sie nach dem Erhitzen auf 3000° um Größenordnungen kleiner sein. Denn, wenn die aktiven Stellen an Ecken und Kanten der Kohlenstoffkristalle liegen, müßten die niederen Erhitzungsstufen viel höhere Werte geben, da ja dort viel mehr Krystalle in der Kohlenstoffoberfläche liegen. Bei der 1300°-Stufe, deren Krystalle unsichtbar klein sind, wäre es zwar denkbar, daß die Krystalle in die Oberfläche zu einem glatten Parkett eingefügt sind, bei der 1600°-Stufe sind aber die zahlreichen hervorstehenden Ecken und Kanten im Elektronenmikroskop deutlich sichtbar (Bild 4). – Wenn aber einzelne aus den Begrenzungsfächern herausragende Atome als „aktive Stellen“ wirksam wären, sollten diese bei 3000° verschwunden sein.

A. Neuhaus¹⁷⁾ machte uns darauf aufmerksam, daß bei Krystallwachstumsvorgängen, die nicht über eine atomare Aufteilung gehen, oft nicht ideale Einkristalle, sondern Pseudomorphosen entstehen, die zahlreiche Fehlstellen enthalten. Für die Einkristallnatur der in Bild 5 dargestellten Graphitkristalle des Thermax-Rußes spricht zwar

- 1) ihre absolut geringe Größe von 3500 Å,
- 2) die Röntgenuntersuchung, die eine Größe von weit über 300 Å ergibt,
- 3) das spez. Gewicht, das mit 2,18 der Röntgendiffektivität mit 2,215 sehr nahe kommt,
- 4) die Graphitierungstemperatur von 3000°, die nicht mehr weit vom Siedepunkt des Kohlenstoffs entfernt liegt.

Sollten die Krystalle aber trotzdem noch Fehlstellen enthalten, die als „aktive Stellen“ wirken, so sollte deren Zahl doch bei der Graphitierung durch das Zusammenrücken der Kohlenstoffkristalle gesunken sein, zum mindesten aber wäre die gute Konstanz der katalytischen Leistung bei allen drei Erhitzungsstufen unverständlich.

Daß der gleichbleibende Betrag der katalytischen Leistung bei diesem Ruß nur vorgetäuscht wäre, weil in Wirklichkeit nur die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Makroporen des Rußpulvers gemessen worden wäre, ist unwahrscheinlich:

- 1) Nach den oben erwähnten Überlegungen und Rechnungen nach C. Wagner,
- 2) sind die Werte bei nicht so sehr verschiedenen Diffusionsverhltnissen 50 mal kleiner als bei der Zuckerkohle (Tabelle 2), entsprechen dabei aber gut der adsorbierenden Oberfläche,
- 3) wurde bei sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 cm³ Gas/cm² und h gemessen.

Bei aller Vorsicht darf den Messungen an Thermax-Ruß wohl entnommen werden, daß die katalytische Leistung des Kohlenstoffs bei der HBr-Bildung nicht von einzelnen „aktiven Stellen“, sondern von den Atomen in der normal gestalteten Krystalloberfche bewirkt wird.

Der Ruß „Thermax“ lässt die wirksame Oberfche seiner Krystalle im Elektronenbild gut erkennen, ist aber nur ein sehr wenig aktiver Kohlenstoff. Aber auch die Oberfche höchst aktiver Adsorptionskohlen ist im Elektronenmikroskop sichtbar geworden. Bild 6 gibt ein Bild einer

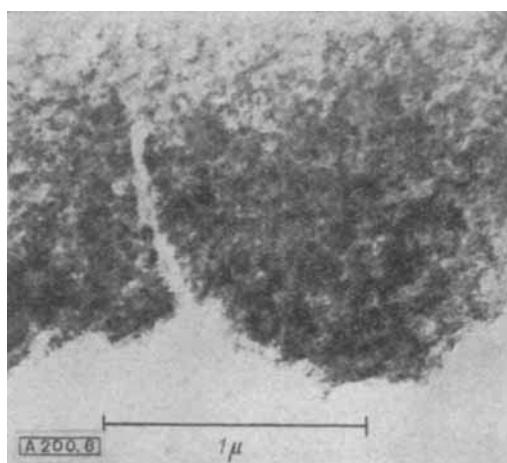


Bild 6
Elektronenmikrobild eines höchst aktiven Adsorptions-Kohlenstoffs
(Supranit aktiviert)

höchst aktivierte Adsorptionskohle, deren Kornstruktur durch die weitgehende Aktivierung durchsichtig geworden ist. Der Kohlenstoff besteht aus kleinsten Körnchen von etwa 30 Å

¹⁷⁾ Tagung Hannover der GDCh, 1.–4. Sept. 1948.

Durchmesser, deren jedes nach der Röntgen-Untersuchung noch aus mehreren Krystallen von 10–20 Å Gre zusammengesetzt ist. Hieraus errechnet sich eine Oberfche von etwa 1000 m²/g, die gut mit der bei der Adsorption messbaren Oberfche von 880 m²/g bereinstimmt¹⁸⁾. Die einzelnen Körnchen sind locker an einzelnen Stellen miteinander zu dem porosen Aggregat verwachsen, das das Gesichtsfeld des Bildes ausfllt. Die zwischen den Körnern liegenden Zwischenräume von 30–100 Å Weite entsprechen den von Wicke¹⁹⁾ beschriebenen Mikroporen mit ca. 10⁻⁷ Å Radius. Um das porose Aggregat ziehen sich grgere Hohlräume, die Makroporen nach Wicke, mit lichten Weiten von etwa 1 μ. Durch dieses Hohlrumsystem erfolgt der Zu- und Abtransport bei den Vorgängen an der Oberfche. In den Mikroporen erfolgt die Kapillarkondensation, wenn Dämpfe nahe an ihrem Kondensationspunkt über Kohlenstoff geleitet werden²⁰⁾.

Basisfche und Prismenfche

Die Oberfche der Kohlenstoffkristalle besteht bekanntlich aus Basisfchen und Prismenfchen, Bild 7, die ganz

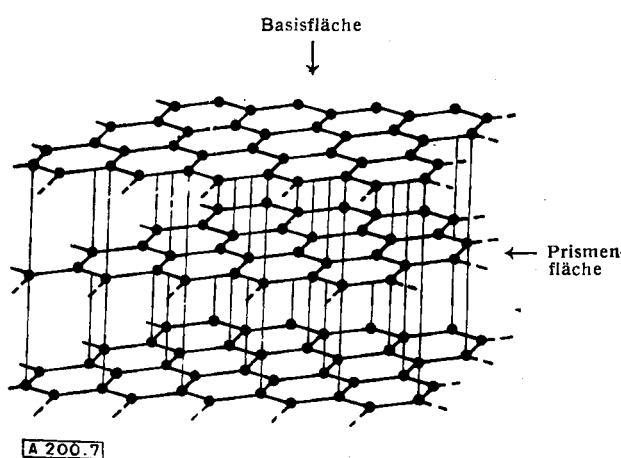


Bild 7
Basis- und Prismenfchen der Kohlenstoffoberfchen

verschiedene Struktur besitzen. Während in den Basisfchen das Sechsecknetz der Kohlenstoffatome liegt, werden die Prismenfchen aus den Rändern der Sechseckebenen gebildet, die dort gleichsam abgeschnitten erscheinen. Es ist eine alte Frage, welche der beiden Flächenarten für die Wirkungen der Kohlenstoffoberfche verantwortlich ist.

G. Ruess und F. Vogt¹⁸⁾ konnten kürzlich hierzu ein unerwartet instruktives Material beitragen durch Untersuchung des Graphitoxydrußes, der durch thermische Zersetzung von Graphitoxyd bei etwa 300° entsteht. Dieser äußerlich den feinteiligen, lockeren Ruß ähnliche Kohlenstoff zeigt unter dem Elektronenmikroskop ein ganz fremdartiges Bild. Er sieht aus wie zerknittertes Seidenpapier, was durch die Betrachtung im Stereobild noch deutlicher wird (Bild 8). Die Bestimmung der röntgenographischen Krystallgre in den verschiedenen Richtungen, der Rntgentextur und des elektrischen Widerstandes²¹⁾ lassen keinen Zweifel, daß dieser Ruß aus dünnen Blättern parallel zur Basis besteht, die bei etwa 20–30 Å Dicke eine Ausdehnung von weit über 100 Å nach der Röntgenuntersuchung, bzw. bis etwa 10000 Å nach dem Elektronenbild besitzen. Tabelle 4 bringt eine Abschätzung der Gre der Oberfche für die Basisfchen und Prismenfchen. Für die Prismenfchen ergeben sich bei aller Vorsicht als Höchstwert 40 m²/g (Spalte 3), für die Basisfchen Werte von mehreren 100 m²/g. Die Oberfche des Graphitoxyd-Rußes besteht also praktisch nur aus Basisfchen.

Die Messung der Methylenblau-Adsorption (Spalte 4) und der katalytischen Leistung (Spalte 5) geben so hohe Werte, daß es ausgeschlossen ist, diese Wirkungen auf dem schmalen Bereich

¹⁸⁾ Vgl. die näheren Angaben bei U. Hofmann u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 255, 195 [1947].

¹⁹⁾ Kolloid-Z. 86, 167, 295 [1939].

²⁰⁾ W. Lemcke u. U. Hofmann, diese Ztschr. 47, 37 [1934].

²¹⁾ Der elektr. Widerstand steigt beim Pressen längs der Preßrichtung sehr stark an, weil die Basisfchen sich quer zur Preßrichtung legen und dadurch das schlechte Leitvermögen der Graphitkristalle senkrecht zur Basis deutlich hervortreten lassen.

der Prismenflächen unterzubringen. Dasselbe gilt für die NaOH-Neutralisation (Spalte 6), nachdem der Ruß mit „saueren Oberflächenoxyden“ bedeckt worden war.

oxyd-Schicht nach G. Ruess²⁴). Das Sechsecknetz ist entsprechend der hydroaromatischen Struktur der Molekelebene nicht mehr flach wie im aromatischen Graphit, sondern gewellt. Das

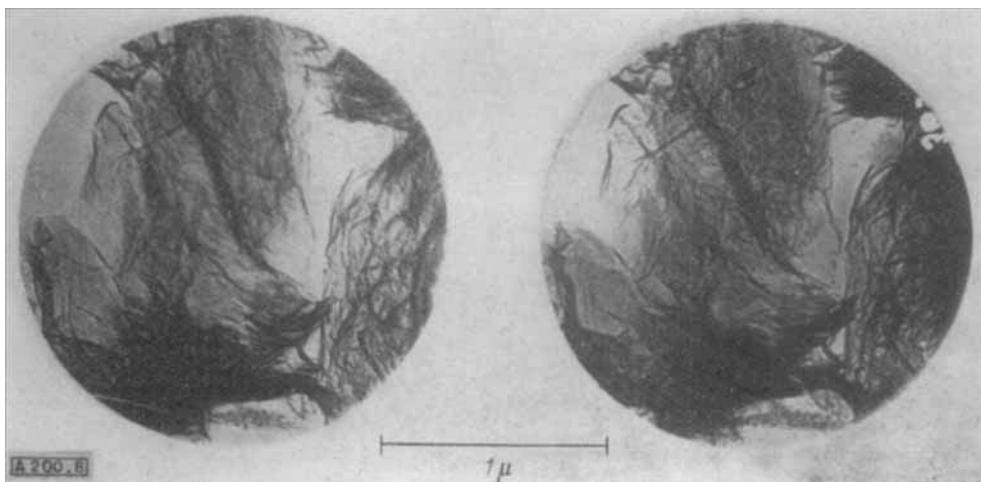


Bild 8
Stereo-Elektronenmikrobild von Graphitoxydruß

Vorbehandl.	Analyse			Oberfläche errechnet Basis m²/g	Prismen m²/g	Methylen- blau- adsorpt. mg/g	Katalyt. Leist. bei 150° mMol HBr pro g und h	Neutrali- sation währ. NaOH mval/g
	C %	H %	Asche %					
Entgast	80,0	0,9	0,1	520	<40	170	3,0	—
Verkohlt	99,1	0,7	0,1	350	<40	150	2,8	—
Aktiviert	—	—	—	430	<40	250	3,3	0,0
Saure Oberfl.-Oxyde	—	—	—	—	—	—	1,1	3,5

Tabelle 4. Oberflächeneigenschaften von Graphitoxydruß.
Nach G. Ruess und F. Vogt.

Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau, katalytische Leistung bei der HBr-Bildung und die Bildungen von „saueren Oberflächenoxyden“ müssen also hier, zum Mindesten zum großen Teil, von den Basisflächen der Graphitkristalle bewirkt werden!

Da bei der Zersetzung des Graphitoxyds neben dem Ruß gleichzeitig CO und CO₂ frei werden, kann es freilich sein, daß die Basisflächen Löcher und Risse und also zahlreiche Fehlstellen enthalten. Die Bestimmung der Größe der Basisflächen mit Elektronenbeugung, die für die Fehlstellen in Krystallen empfindlicher ist als die Röntgenbeugung²²), gab aber für die ungestörten Bereiche in den Basisflächen eine Mindestgröße von 100 Å im Durchmesser. So ist zunächst die Annahme am nahelegendsten, daß das in den Basisflächen zutage liegende Sechsecknetz der Kohlenstoffatome an allen hier untersuchten Eigenschaften der Oberfläche seinen Anteil hat, wenn nicht überhaupt sie allein bewirkt.

Hierfür gibt es einige Analogien: Bei der HBr-Katalyse werden zweifellos die Halogenmoleküle bevorzugt aktiviert, da Kohlenstoff auch die Phosgen-Bildung, nicht aber die Reaktionen zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd katalysiert. Mit gesättigtem Brom-Dampf bildet Graphit nach W. Rüdorff²³) bei Zimmertemperatur eine Brom-Graphit-Verbindung. Dabei werden Brommoleküle zwischen die Schichten aufgenommen und von den Kohlenstoffatomen der Basisflächen festgehalten. Diese Verbindung ist bei der höheren Temperatur der Katalyse und dem niederen Partialdruck des Bromdampfes nicht mehr beständig. Wohl aber könnte es sein, daß ähnliche Brom-Verbindungen sich auf den in der Oberfläche der Graphitkristalle liegenden Basisflächen ausbilden, wobei das Brom ja nicht zwischen die Schichtebenen zu dringen und diese aufzuweiten braucht.

Im Graphitoxyd tragen die Sechseckflächen neben Sauerstoffatomen auch Hydroxyl-Gruppen, die NaOH neutralisieren und methylierbar sind, wie die „saueren Oberflächenoxyde“. Bild 9 bringt einen neuen Vorschlag für die Struktur der Graphit-

die den ganzen Krystall durchdringende Verbindung des Graphitoxyds.

Die Verteilung der Hydroxyl-Gruppen auf dem Sechsecknetz der Basisflächen läßt sich beim Graphitoxyd-Ruß überschlägig berechnen. Auf rund 250 qm² Oberfläche kommen 3,5 mval NaOH neutralisierende Hydroxyl-Gruppen. Dies entspricht einer OH-Gruppe auf jedes zweite Sechseck der Fläche. Näheres über die Struktur der „saueren Oberflächenoxyde“ auf den Sechseckflächen der Kohlenstoffoberfläche kann freilich noch nicht gesagt werden.

Der Vergleich der Größe der Oberfläche, wie sie sich aus der Methylenblau-Adsorption ergibt, mit der katalytischen Leistung, gibt die Möglichkeit, die zeitliche Leistung der einzelnen Kohlenstoffatome bei der Katalyse abzuschätzen. Hierzu muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß die katalytisch wirksame Oberfläche auch voll bei der Adsorption zur Geltung kommt. Es darf nicht etwa durch Poren und Spalten ein Teil der Oberfläche für die großen Methylenblau-Molekülen unzugänglich gemacht sein, während die kleinen H₂, Br₂ und HBr-Moleküle ungehindert zu allen Teilen der Oberfläche Zutritt haben. Da bei Thermax-Ruß – 3000° und Graphitoxydruß aktiviert, die wirksame Oberfläche deutlich zutage liegt, dürfte hier der Vergleich zulässig sein. Berücksichtigt man, daß im Sechsecknetz vier Kohlenstoffatome auf 10,5 · 10⁻¹⁶ cm² Oberfläche kommen, so ergibt sich bei 150° pro 100 Kohlenstoffatome in der Stunde beim Graphitoxydruß eine Leistung von 19 Molekülen HBr und für Thermax-Ruß von 19,5 Molekülen HBr.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stammen zum großen Teil aus den Untersuchungen der letzten Kriegsmonate und sind zweifellos noch mancher Ergänzung und Verbesserung bedürftig. Ihre Veröffentlichung dürfte aber ihre Rechtfertigung finden durch die Beschreibung der neu entdeckten experimentellen Möglichkeiten, die die Aussicht geben, die so ungewöhnlich aktive Oberfläche des Kohlenstoffs weit besser zu erforschen als bisher.

Eingeg. am 31. Januar 1949 [A 200].

²²) R. Brill, Herbst u. Rieder, Z. Elektrochem. 46, 500 [1940].

²³) Z. anorg. Chem. 245, 383 [1941].

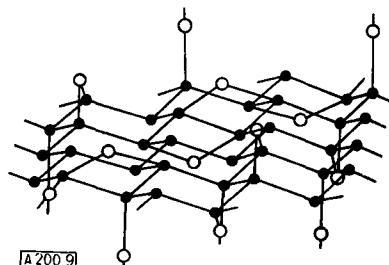


Bild 9
Struktur der Schichtebene (Basisebene) von Graphitoxyd nach G. Ruess

Graphitoxyd zersetzt sich freilich schon bereit oberhalb 150° und entsteht auch sicher nicht bei der verhältnismäßig milden Oxydation, die zu den „saueren Oberflächenoxyden“ führt. Es könnte aber doch sein, daß die Oxydation, wenn sie auch nicht zwischen die Schichtebenen der Graphitkristalle dringt, doch an den freiliegenden Sechsecknetzen der Basisflächen in der Oberfläche der Krystalle ähnliche Verbindungen schafft, die wiederum wie die Zwischenverbindungen mit Brom bei der Bromwasserstoff-Katalyse besser temperaturbeständig sind als