

76. Otto Ruff und Gerhard Roesner¹⁾: Adsorption an festen Grenzflächen, I.: Neue Bestimmungen der Adsorption von Gasen an verschiedenen aktivierte und nicht-aktivierte Kohlen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Breslau.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Aktivierte und nicht-aktivierte Kohlen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens nicht so sehr Gasen als vielen gelösten Stoffen gegenüber²⁾. Für den Umfang der Aktivierung einer Kohle hat sich dementsprechend das Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Stoffen, insbesondere Phenol, als geeignetes Maß erwiesen; zweckdienlich wird das letztere auch als Maß der Aktivität benutzt.

Die Adsorptionskurven vieler gelöster Stoffe weisen fast knickartige Richtungs-Änderungen auf, denen verschiedene Stufen der Adsorption entsprechen, und erreichen einen Sättigungswert. Die einzelnen Stufen werden durch Molekülzahlen gekennzeichnet, welche zueinander in annähernd ganzzahligem stöchiometrischem Verhältnis stehen. In diesen Fällen kann die Adsorption als ein Sonderfall chemischer Komplexbildung betrachtet werden, bei dem eine aktive Atomgruppe bzw. Valenzstelle an der Oberfläche des Adsorbens die Rolle eines Zentralatoms hat.

Bei den Adsorptionskurven gasförmiger Stoffe (aber auch bei manchen gelöster), bei denen, wie z. B. beim Argon, größere Affinitätsbeträge zum Adsorbens nicht zu erwarten sind, sind plötzliche Richtungsänderungen selten, Adsorptionsstufen kaum erkennbar und stöchiometrische Beziehungen in den adsorbierten Mengen verschiedener Gase mit Sicherheit kaum nachzuweisen. Diese unspezifische Wirkung des Adsorbens auf Gasmoleküle bezeichnet Eucken³⁾ als eine Art physikalischer Massen-Anziehung und identifiziert sie mit der van der Waalsschen Attraktionskraft.

Die Grundlage für Euckens Überlegungen und auch diejenigen Langmuirs⁴⁾, Polanyis⁵⁾, Lorenz-Landés⁶⁾, Magnus⁷⁾ usw. zu demselben Gegenstand sind Experimental-Untersuchungen über die Adsorption ziemlich indifferenter Gase, angestellt zumeist mit inaktiven, oft schlecht definierten Holz- oder Kokoskohlen⁸⁾, und weit ab von der Kondensations-Temperatur

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von G. Roesner, Breslau 1926.

²⁾ Ruff, Ztschr. angew. Chem. **38**, 1164 [1925]; Müller-Pouillet, 11. Aufl., III. Bd., S. 813ff. — Kolloid-Ztschr. **32**, 225 [1923], **34**, 135 [1924], **36**, 23 [1925], **37**, 270 [1925], **38**, 59, 174 [1926].

³⁾ Eucken, Ztschr. Elektrochem. **28**, 6 [1922]; Verhandl. Physikal. Ges. **16**, 345 [1914]. ⁴⁾ Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 [1918].

⁵⁾ Polanyi, Ztschr. Elektrochem. **26**, 370 [1920]; Ber. Dtsch. Physikal. Ges. **1916**, 55.

⁶⁾ Lorenz-Landé, Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 47 [1922].

⁷⁾ Magnus, Ztschr. anorgan. Chem. **150**, 311 [1926], **151**, 140 [1926], **155**, 205, 220 [1926], **158**, 67 [1926].

⁸⁾ Auch in neueren Arbeiten von Lorenz und von Magnus ist stets gewöhnliche Holzkohle — im allgemeinen bei 400° entgast — verwendet und von Magnus die nach unseren, allerdings niemals zitierten Arbeiten selbstverständliche Tatsache gefunden worden, daß nach stärkerem Erhitzen dieser noch teer-haltigen Kohle (Entfernung teerer Stoffe und bei Anwesenheit von Luft oder Wasserdampf auch Aktivierung) das Adsorptionsvermögen größer war als zuvor. Die schlechte Definition des Ausgangsmaterials nimmt den experimentell ermittelten Daten natürlich einen Teil ihrer Beweiskraft.

der Gase, also unter Bedingungen, welche der kleinen Anziehung und starken Wärmebewegung wegen die Bildung chemischer Adsorptionskomplexe von vornherein unwahrscheinlich machen. Stöchiometrische Adsorptionsverhältnisse sind aber bei gasförmigen Stoffen nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse, wenn überhaupt, dann nur bei hochaktiven Kohlen, tiefen Temperaturen und chemisch aktiven Gasen zu erwarten; daß sie möglich sind, scheinen die Versuche von Herbst⁹⁾ zu beweisen, der bei der Adsorption von Chlorpikrin-, Benzylchlorid- und Phosphortribromid-Dampf an einer aktivierte Holzkohle solche gefunden hat.

Es besteht also eine Lücke in unserem Wissen bezüglich des Unterschieds in der Adsorption gasförmiger und molekular-dispers-gelöster Stoffe; sie auf Grund neuen und umfassenderen Versuchsmaterials nach Möglichkeit zu schließen, war das Ziel dieser Arbeit. Dementsprechend sind ihre Versuchsreihen mit verschiedenen, wohl definierten, aktivierte und nicht-aktivierte Kohlen bis nahe heran an die Siedetemperatur der untersuchten Gase durchgeführt worden.

Die Kohlen.

Herstellung und Wertbestimmung.

Es wurden verwandt:

- a) Nicht-aktivierte und aktivierte Erlenholz-Kohle,
- b) „ „ „ Kokosnuss-Kohle,
- c) „ „ „ Acetylen-ruß-Kohle,
- d) Aktivierte Handelskohle Carbon IV,
- e) Nicht-aktivierter und aktivierter Supranorit.

Den Angaben von Ruff, Backe und Hohlfeld²⁾ folgend, sind die nicht-aktivierte Holzkohlen zu a, b und c vor der Verwendung durch Verkoken bei 900° von ihrem Teer- und Wasser-Gehalt soweit möglich befreit worden und daraus die aktivierte Kohlen zu a und b unter Verwendung von Kohlendioxyd als Aktivierungsmittel hergestellt worden. Der Acetylen-Ruß zu c wurde aus der Flamme eines Acetylen-Brenners an einer mit Wasser gekühlten Kupferschale abgeschieden, wie die Holzkohle durch Verkoken gereinigt und mit Kohlendioxyd aktiviert. Die aktiven Kohlen zu d und e wurden in der handelsüblichen Form verwendet.

Zusammensetzung und Aktivität der Kohlen

(bei 300° im Vakuum getrocknet).

	C	H	N	C i. d.
				Asche Oxyde
Erlenholz-Kohle, nicht aktiv	97.48	0.51	0.16	0.11 1.51
Erlenholz-Kohle, aktiv	96.92	0.6	0.18	0.22 1.89
Supranorit ¹⁰⁾ , aktiv	97.6	0.8	0.4	0.08 S 0.38 Asche

Die Zusammensetzung der übrigen Kohlen ist bereits in der Arbeit von Ruff und Hohlfeld²⁾ mitgeteilt worden.

⁹⁾ Herbst, Biochem. Ztschr. **115**, 205 [1921], **118**, 103 [1921]; Kolloidchem. Beih. **21**, 1 [1925]; Kolloid-Ztschr. **38**, 314 [1926].

¹⁰⁾ Honig (Dissertat.), Kolloidchem. Beih. **22**, 5 [1926].

Wertbestimmung, Aktivität:

Erlenholz-Kohle, nicht aktiv < 0.4%; Acetylen-Ruß, nicht aktiv < 2.5%.
 " aktiv 18.9%; " aktiv 19.5%.
 Kokosnuss-Kohle, nicht aktiv < 1%; Supranorit, nicht aktiv < 1%.
 " aktiv 15.5%; " aktiv ~ 50%.
 Carbon IV, aktiv 23.4%.

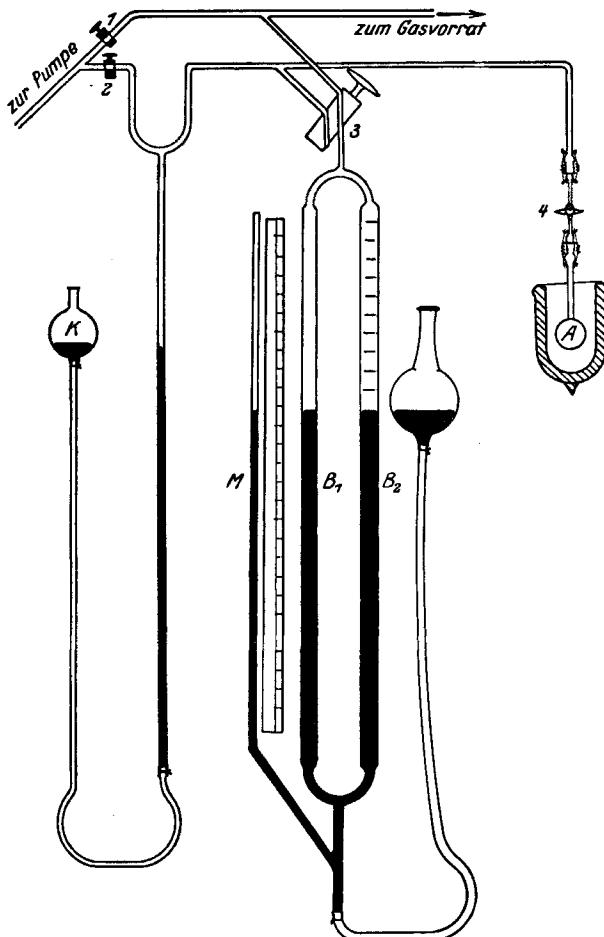


Fig. 1.

Die Adsorbenda.

Die Versuche wurden mit folgenden Gasen ausgeführt: Argon, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefeldioxyd. Reines Ar wurde aus einem 94-proz. Präparat in der Weise gewonnen, daß das Gas ständig mit Hilfe einer rotierenden Quecksilber-Pumpe durch ein auf 400° erhitztes, mit einer Ca-Ca₃N₂-Legierung gefülltes Eisenrohr zirkulierte. Trat nach etwa 8 Std. keine Volumen-Verminderung mehr ein, so hatte das Gas den für die

Adsorptionsversuche erforderlichen Reinheitsgrad. CO_2 , SO_2 und NH_3 wurden Stahlflaschen entnommen, durch flüssige Luft kondensiert, CO_2 noch einmal umdestilliert und der nicht-kondensierte Anteil durch Absaugen entfernt, bis kein meßbarer Gasdruck mehr zu beobachten war.

Die Apparatur und Versuchsanordnung.

Den zur Messung der adsorbierten Gasmengen benutzten Apparat zeigt Fig. 1 (S. 413). Er ist dem von Titoff¹¹⁾ nachgebildet. Jede Kohle wurde zunächst in dem mit dem Schliffstück 4 verschließbaren Kolben A nach sorgsamem Trocknen in evakuiertem Zustand gewogen. Außerdem wurde sie vor Beginn jeder Versuchsreihe nochmals evakuiert und dabei langsam auf 400° erhitzt, bis nach einigen Stunden die letzten Reste adsorbiert er Luft entfernt waren.

Die Beschreibung der Adsorptionsversuche dürfte sich erübrigen; sie ist in der Dissertation nachzulesen.

Die Gase wurden natürlich so rein wie nur irgend möglich verwendet.

Das Adsorptionsvermögen der Kohlen gegenüber gelösten Stoffen, verglichen mit dem für Gase.

Die diesbezüglichen Werte sind, um die Kohlen zu kennzeichnen, in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.
Adsorptionswerte verschiedener Kohlen.

Kohlenart	100 g adsorb. g Phenol	1 g adsorbiert bei 700 mm Druck und 0° ccm Gas		
		Ar	CO_2	NH_3
Erlenholz-Kohle, aktiviert	18.9	11	66.2	149
nicht aktiviert	< 0.4	2.85	16.5	38.8
Kokosnuss-Kohle, aktiviert	15.5	15.96	76.7	208
nicht aktiviert	< 1	10.26	44.5	125
Acetylen-Ruß, aktiviert	19	6.25	37.5	109
nicht aktiviert	2.5	1.59	8.1	18.75
Supranorit, aktiviert	50	12.75	81	274
nicht aktiviert	< 1	10	55	—
Carbon IV	23.4	10.25	59	150

Die Tabelle weist keinen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten und gasförmigen Stoffen auf. So haben aktive Kokosnuss-Kohle und Supranorit mit fast gleichen Ar-Werten eine Aktivität von 15.5 und 50 %, während z. B. die aktivierte Erlenholz-Kohle die gleiche Menge Phenol, aber das Doppelte an Ar im Vergleich zum aktivierte Acetylen-Ruß adsorbiert. Das Gasadsorptionsvermögen erscheint demnach weniger abhängig von der Aktivität, als von der Struktur der Kohle.

¹¹⁾ Titoff, Ztschr. physikal. Chem. 74, 641 [1910].

Der wichtigste Strukturfaktor ist die jenseits der gewöhnlichen Porosität gelegene weit feinere, welche Ruff mit „Atomlücken im Grundkörper der Kohle“ gekennzeichnet hat²⁾. Die Lücken können natürlich ebenso wie durch das Fehlen einzelner Atome durch dasjenige ganzer Atomkomplexe (Elementarbausteine) veranlaßt sein. Kohlen mit stark entwickeltem Grundkörper, wie die Kokosnuss-, Supranorit- und andere Holzkohlen, haben ziemlich unabhängig von unserer Aktivität ein großes Gasadsorptionsvermögen, solche mit kleinem Grundkörper ein geringes. Es darf aber die Bedeutung dieses Strukturfaktors für die Beurteilung und Wertbestimmung einer Kohle nicht in der Weise überschätzt werden, wie es Herbst (l. c.) getan hat. Er ist der Ansicht, daß die „wahre Aktivität“ einer Kohle nur durch die Adsorption klein-molekularer Gase gemessen werden dürfe, weil diese allein in die feinsten Poren einzudringen vermöchten, während die Inaktivität gegenüber Phenol nur durch die Größe dieses Moleküls verursacht werde. Das Charakteristikum für eine Kohle sei die Differenz des Adsorptionsvermögens gegenüber klein und groß molekularen Stoffen (z. B. H₂ und SO₂). Tabelle I zeigt, daß das Adsorptionsvermögen für Gase und das für Phenol für verschiedene Kohlen gar keine zu verbindenden Größen sind, die Herbstsche Definition also mindestens für die Kennzeichnung der Aktivierung verschiedener Kohlen unbrauchbar ist. Zudem wiesen Howard und Hullet¹²⁾ bei Dichte-Bestimmungen aktiver Kohlen nach, daß selbst ein Gas wie Helium nach 18 Std. die feinsten Poren noch nicht erfüllte, während andererseits Ruff und seine Mitarbeiter²⁾ feststellten, daß die Dichte-Bestimmungen von teer-freien Kohlen unter Toluol fast dieselben Werte liefern, wie diejenigen mit Helium. Daraus wird man wohl folgern dürfen, daß Toluol und Helium trotz des Unterschiedes der Molekulargröße in ungefähr gleichem Umfang die überhaupt zugänglichen Atomlücken der Kohlen füllen.

Erhitzt man aktive Kohlen einige Zeit im Vakuum oder in einer indifferenten Gasatmosphäre über 1100°, so erhält man mit steigender Temperatur Produkte immer geringerer Aktivität und immer geringerer Gasadsorption (Tabelle II).

Tabelle II.
Adsorptionswerte von hoch-erhitztem Supranorit.

Erhitz.-Temp. (°)	Aktivität %	Gas-Adsorptionsvermögen in ccm		
		Ar	CO ₂	NH ₃
—	55	12.75	81	274
1500	40	—	71.3	—
2000	23	6	38	105
2700	2	1.3	5	12.6

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß für ein und dieselbe Kohlenart beim Erhitzen die Minderung von Aktivität und Gasadsorption ungefähr parallel gehen, und parallel wohl auch der Ordnung der Atome bzw. Elementarbausteine der Kohlen, deren Unordnung somit mindestens als eine der Ursachen ihres Adsorptionsvermögens angesehen werden muß. Infolge des Ordnungsvorganges schließen sich auch Atomlücken, um dann, wenn ein allgemeiner Platzwechsel möglich ist (>2500°), rasch fast ganz zu verschwinden²⁾.

¹²⁾ Howard und Hullet, Journ. physic. Chem. 28, 1082 [1924].

Diesen Feststellungen gegenüber wird zunächst die Frage, ob und welchen Einfluß die Aktivierung einer nicht-aktiven (entspr. unserer Definition) Kohle auf das Adsorptionsvermögen für Gase hat, von besonderem Interesse.

Aktivierung und Gasadsorption.

Zur Klärung dieser Frage wurden Adsorptions-Isothermen an einer Reihe nicht-aktivierter und aktiver Kohlen aufgenommen. Als Adsorbendum wurde in den ersten Versuchsreihen Ar gewählt, weil Ar als Edelgas nicht chemisch gebunden, sondern nur verdichtet werden kann.

Die Adsorption von Argon.

Tabelle III.

Argon an Erlenholz-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert —30°		nicht aktiviert —30°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
52.7	1.07	160.2	0.782	78.5	2.99	98	0.951
135.3	2.646	365.7	1.486	184	5.85	272	2.02
230.5	4.399	504.2	2.139	353.6	10.14	485.2	3.24
314.8	5.67	670	2.72	493.9	12.8	672.5	3.92
420	7.118	761.2	2.979	660.6	15.35	748.7	4.183
522.7	8.67			736.5	16.3		
627.4	10.1						
744.6	11.53						
766.6	11.81						

Argon an Acetylen-Ruß.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert —75°		nicht aktiviert —75°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
70	0.907	72.4	0.243	114	9.64	105	1.22
112	1.372	97.1	0.319	327	17.69	260.5	1.9
145	1.647	202.8	0.551	511	23.05	427.5	3.16
224	2.43	309.1	0.766	629	25.51	566.5	3.66
251	2.61	314.8	0.884	733	27.85	755	4.49
357	3.58	409.8	0.983				
470	4.51	469.3	1.139				
580	5.3	636.6	1.45				
688	6.11	743.3	1.72				
765	6.65						

Argon an Kokosnuss-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°	
p	x/m	p	x/m
147.3	3.98	38.5	0.843
272	6.99	154.5	2.73
403.7	9.72	278.5	4.638
530.3	12.29	426.5	6.7
672.5	15.45	597.5	8.84
		776.5	10.89

Nach den in den Tabellen angegebenen Werten wurden die Adsorptions-Isothermen gezeichnet. Es fällt auch hier wieder zuerst auf, daß auch die nicht-aktivierten Kohlen ein Gasadsorptionsvermögen aufweisen, das durch die Aktivierung keineswegs in gleichem Maße erhöht wird, wie die Aktivität. Der Unterschied wird noch deutlicher, wenn man den Quotienten

$$X_A/X_{N.a.} = \frac{\text{ccm Ar adsorb. aktiviert. Kohle}}{\text{ccm Ar adsorb. nicht-akt. Kohle}}$$

bildet und mit dem Verhältnis der Aktivitäten vergleicht. Zu diesem Zweck wurden die Werte für X den Kurven entnommen und die Quotienten gebildet (Tabelle IV auf S. 418).

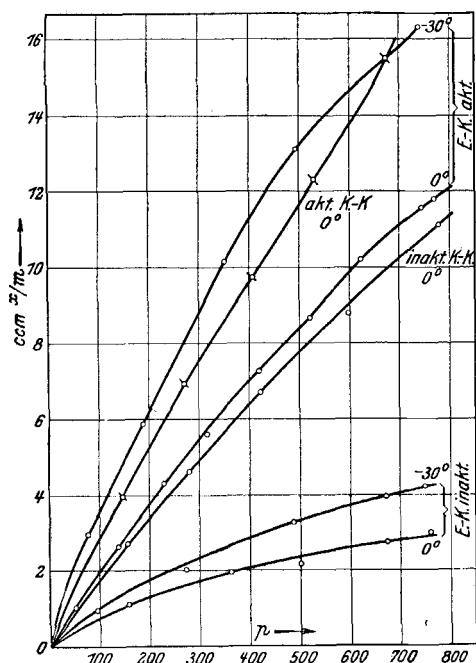


Fig. 2.

Kokosnuss- und Erlenholz-Kohle. Ar.

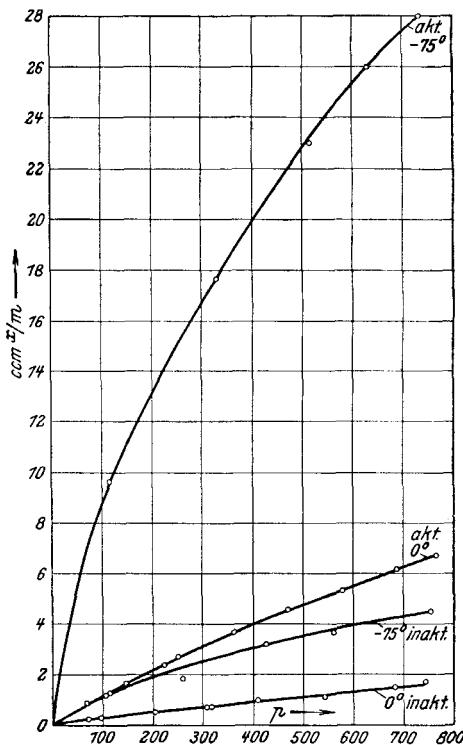


Fig. 3.

Acetylen-Ruß. Ar.

Während also die Aktivität, gegen Phenol gemessen, bis auf das 50-fache steigt, ändert sich die Gasadsorption nur um höchstens das 4-fache. Wie ferner aus der Tabelle hervorgeht, beeinflußt die Aktivierung den Kurvenzug nicht qualitativ, sondern nur quantitativ, d. h. durch Multiplikationen der Ordinaten mit dem Faktor 3.93 bzw. 1.55 bzw. 3.99 läßt sich aus der Kurve der nicht-aktivierten Kohle das Koordinatensystem der aktivierten Kohle entwickeln. Die Adsorptionskurven sind „affin“¹³⁾.

¹³⁾ Mecklenburg, Ztschr. physikal. Chem. 83, 622 [1913].

Tabelle IV.

Erlenholz-Kohle				Kokosnuß-Kohle			Acetylen-Ruß		
P	X _A	X _{N.a}	X _A X _{N.a}	X _A	X _{N.a}	X _A X _{N.a}	X _A	X _{N.a}	X _A X _{N.a}
100	1.9	0.5	3.8	2.9	1.85	1.57	1.2	0.32	2.8
200	3.8	0.95	3.99	5.4	3.42	1.58	2.2	0.55	4
300	5.5	1.35	3.98	7.58	4.88	1.56	3.05	0.76	4.02
400	6.9	1.74	3.96	9.68	6.28	1.54	3.95	0.98	4.04
500	8.4	2.13	3.94	11.77	7.63	1.55	4.75	1.18	4.02
600	9.7	2.45	3.94	13.86	9	1.53	5.5	1.38	3.98
700	11	2.85	3.86	15.96	10.26	1.55	6.25	1.59	3.94
		Mittel:	3.93		Mittel:	1.55		Mittel:	3.99
Aktiv. in %	18.9	<0.4	>46	15.5	<1	>16	19	2.5	7.6
	46:3.93				16:1.55			7.6:3.99	

Eine „chemische“ Bindung der Argon-Atome an der Kohlen-Oberfläche, etwa gekennzeichnet durch die Umgруппierung oder eine wesentliche Deformation von Elektronen-Bahnen, kann wegen ihrer Indifferenz und der vollkommenen Symmetrie ihres Baues nicht in Betracht gezogen werden, höchstens eine physikalische, der van der Waalsschen Molekular-Attraktion vergleichbare. Eucken³⁾ hat diese Attraktion als eine Art Massen-Anziehung gedeutet; Lorenz-Landé⁴⁾, nach ihnen Magnus⁵⁾, versuchten, sie spezieller aus der Dipol-Natur der Moleküle zu erklären. Uns erscheint nur so viel sicher, daß für die Adsorption von Gasen an amorphen Kohlen die Besonderheiten des gasförmigen Zustandes und die Ausdehnung und Form der Oberfläche wesentlicher sind, als die Symmetrie der Verteilung und die Intensität der Anziehung bestimmter Orte der Oberfläche. So kommen wir zu dem Schluß, daß mit der Aktivierung das z. B. 4-mal größere Adsorptionsvermögen der aktivierten Erlenholz-Kohle für Argon lediglich durch eine ebenso starke Vergrößerung der Oberfläche der Ausgangskohle veranlaßt wird; das unter Umständen 50-mal größere für gelöste Stoffe aber durch eine Veränderung der Oberfläche, d. h. durch die Entwicklung örtlich bestimmter Anziehungs-Zentren. Daß die Oberfläche durch den während der Aktivierung eintretenden Abbrand höchstens in dieser Größenordnung vermehrt werden kann, haben Ruff und Backe²⁾ bereits berechnet.

Für eine bestimmte Kohlenart haben die affinen Kurven also den Wert eines Maßstabes der Oberflächen-Entwicklung. Der Maßstab ist aber auf diese Kohle beschränkt, weil beim Übergang zu einer anderen wieder die andersartige Form der Atomlücken bzw. die verschiedene Krümmung der Oberflächen berücksichtigt werden muß. Der Aktivierungsvorgang läßt sich also dahin deuten, daß durch den Angriff des aktivierenden Gases der unter einer Haut von wenigen Atomschichten gesättigter Kohlenstoffatome gelagerte Grundkörper mit seinen aktiven Oberflächen-Gruppen frei gelegt, das Adsorptionsvermögen für Phenol vervielfacht, die Oberflächen-Ausdehnung und das Gasadsorptionsvermögen aber nur mäßig vergrößert werden.

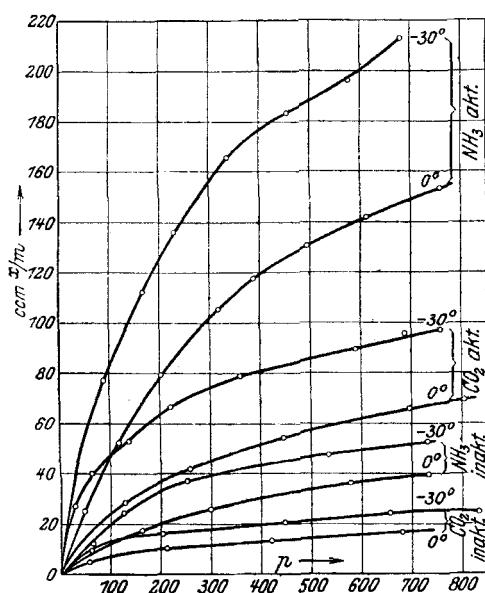
Die Adsorption von NH_3 , CO_2 und SO_2 .

Fig. 4.
Erlenholz-Kohle. CO_2 und NH_3 .

Der unspezifischen Adsorption des chemisch indifferenten Ar steht, wie schon bemerkt, die spezifische vieler molekular-dispers gelöster, chemisch aktiver Stoffe gegenüber. Deshalb erscheint es, wie schon eingangs angedeutet, nicht ausgeschlossen, daß sich bei chemisch wirksameren Gasen unter geeigneten Bedingungen (tiefe Temperatur, aktivierte Kohlen) gleichfalls spezifische Wirkungen bemerkbar machen, etwa derart, daß die „physikalische“ und „chemische“ Adsorption zusammenwirken, und daß sich dieses Zusammenwirken durch eine Erhöhung des Betrags der adsorbierten Gasmenge gegenüber der z. B. nach Eucken's Theorie berechneten bemerkbar macht. Als chemisch wirksamere Gase wählten wir NH_3 , CO_2 und SO_2 .

Tabelle V.
Adsorptionswerte von NH_3 an Erlenholz-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert -30°		nicht aktiviert -30°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
47	25.5	92.2	10.26	89.5	77.1	65.7	12.63
116.5	52.67	164	17.18	168.3	112.3	126	24.93
201	79.16	299.2	25.75	228.4	136.9	252	37.34
316.8	105.57	577.2	35.71	335	166.2	584	47.63
386	118.86	731	39.01	454.5	183.8	782	52.25
493	130.89			576	196.5		
612.8	142.95			680	213.1		
759.8	152.9			701.3	223.3		

Adsorptionswerte von CO_2 an Erlenholz-Kohle.

36.4	15.18	56.6	5.13	27.2	26.97	62.3	9.91
125.6	28.89	212.8	10.17	65.6	40.25	203.9	16.09
259.5	41.74	420.8	13.62	134	55.31	447.3	20.52
444.1	54.34	680.1	16.5	218.5	66.46	656.8	23.99
696.1	65.85			362.3	78.59	831.4	24.86
802	69.12			588.2	89.79		
				686	95.22		
				755	96.9		

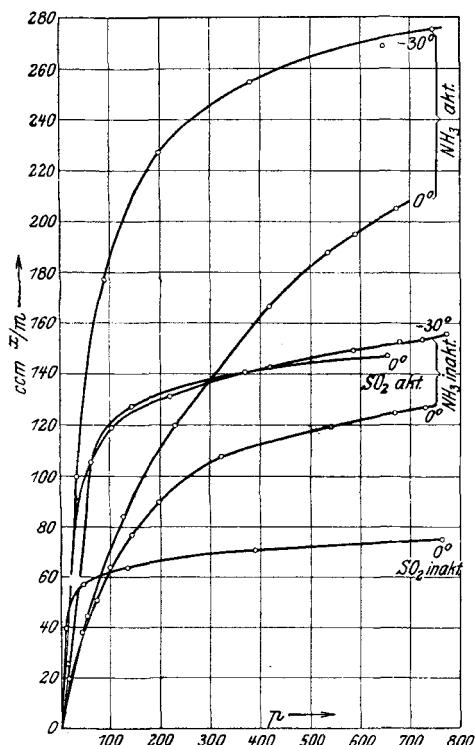


Fig. 5.

Kokosnuss-Kohle. NH_3 und SO_3 .

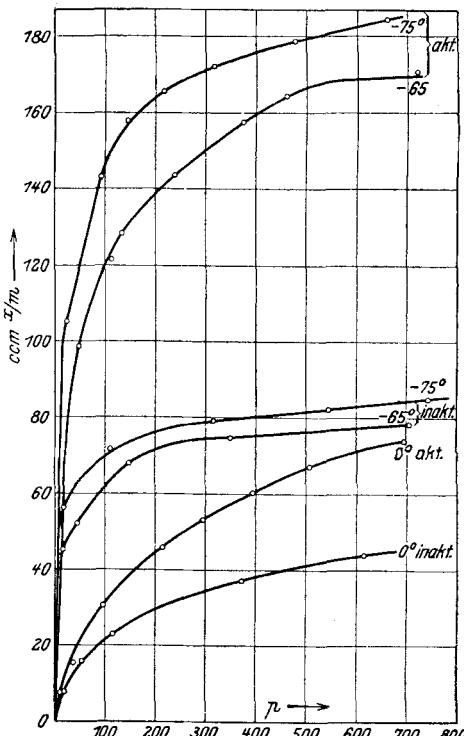


Fig. 6.

Kokosnuss-Kohle. CO_2 .

Tabelle VI.

Adsorptionswerte von NH₃ an Kokosnuss-Kohle.

Adsorptionswerte von SO₂ an Kokosnuss-Kohle.

Adsorptionswerte von CO_2 an Kokosnuss-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert -65°		nicht aktiviert -65°		aktiviert -75°		nicht aktiviert -75°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
10	7.75	18.5	7.89	48.8	99.02	16	45.35	20.8	105.19	10	40.7
35	15.39	54	15.81	110	121.4	46	52.5	90.8	143.28	16	56.3
55	22.9	118	22.78	134	128.4	91	60.3	145	157.7	110	71.75
94	30.75	225	30.03	239	143.5	147	67.96	215	165.15	315	78.88
213	45.75	372	37.01	375	157.89	350	74.37	319	172.12	545	82.15
294	53.2	616	43.51	511	164.5	706	78.31	478	178.56	742	84.86
391	60.44			723	170.03			661	184.4		
508	67.49										
646	74.45										

Tabelle VII.

Adsorptionswerte von CO_2 an Acetylen-Ruß.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert -65°		nicht aktiviert -65°		aktiviert -75°		nicht aktiviert -75°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
26.7	5.97	36	1.78	10.5	23	96.5	7.13	15.8	47.8	34.2	6
164.5	16.95	155	3.68	36.5	45.87	172	9.78	45.8	69.7	103.1	9.98
258	21.44	173	3.72	113.5	67.05	297.5	12	46.8	68.29	242	14.65
366.7	26.26	285	4.81	182	78.79	473	15.26	106	90.83	379	17.3
444	28.7	392	5.71	266	89.97	669	18.11	272	108.6	443	19
626	35.05	540	6.97	375	97.01	699	18.61	579	123	579	21.75
715	37.5	704	8.4	460	100.93					686	24.38
		767	8.75	593	114					703	24.63

Adsorptionswerte von NH_3 an Acetylen-Ruß.Adsorptionswerte von SO_2 an Acetylen-Ruß.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
65	18.19	58	6.91	4	23.57	203	11.99
74.5	22.22	127	9.35	28	46.64	232	12.33
136	33.08	202	11.5	106	70.92	486	18.61
184	43.5	272.5	13.07	283	90.27	587	20.69
205	48.4	388	14.59	656	104.92		
301	65.96	472.8	15.75				
317.5	64.06	589	17.25				
416.2	79.98	674.7	18.37				
453.5	84.45						
543.6	93.65						
642.5	103.65						
671	107.4						

Der Verlauf der Kurven entspricht dem bekannten der Adsorptions-Isothermen. Er ist wie beim Argon generell derselbe für die aktivierte und nicht-aktivierte Kohlen. Die Kurven unterscheiden sich von den an Lösungen aufgenommenen durch die Kontinuität ihres Verlaufs und durch das Fehlen der für die Stufen der Komplexbildung charakteristischen, ausgesprochenen Richtungsänderungen. Zum Vergleich des Adsorptionsvermögens gegenüber indifferenten und reaktionsfähigeren Gasen wurden wieder die Quotienten $X_A/X_{N.a.}$ gebildet.

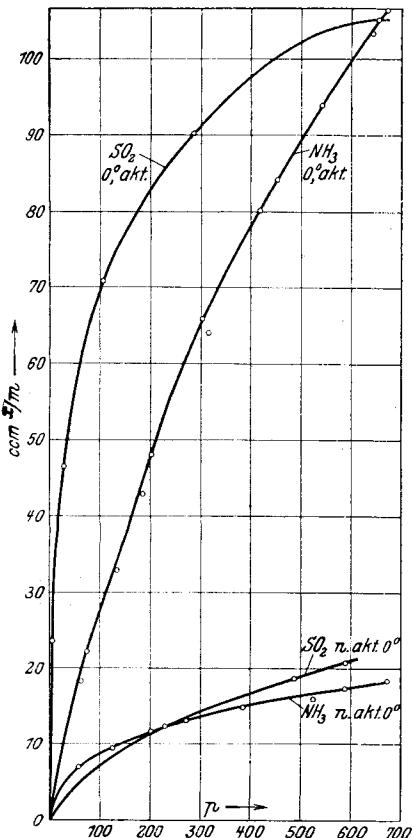


Fig. 7.

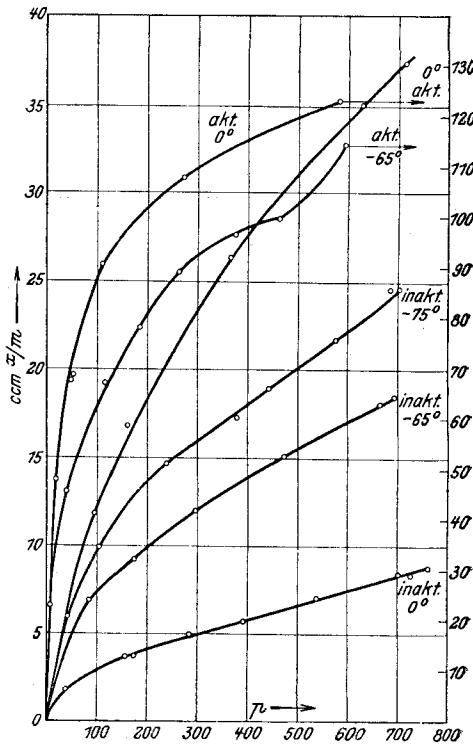
Acetylen-Ruß. NH_3 und SO_2 .

Fig. 8.

Acetylen-Ruß. CO_2

Wir geben aber nachstehend nur die Mittelwerte wieder, welche ebenso wie in Tabelle IV aus den Versuchen ermittelt worden sind.

Die Werte der Quotienten sind bei der tieferen Temperatur größer, als bei der höheren, und zwar für alle Gase, auch für das Argon. Der Unterschied ist nur klein bei der Erlenholz-Kohle, größer bei der Kokos-Kohle und am größten beim Acetylen-Ruß. Das besagt, daß die Adsorption an den aktivierte Kohlen in dieser Reihenfolge mit sinkender Temperatur stärker zunimmt, als an den nicht-aktivierte. Daraus läßt sich folgern, daß auch

das Adsorptions-Potential bei aktivierten Kohlen ein größeres ist als bei nicht-aktivierten. Wir hätten auch diesen Gedanken mit weiteren Versuchsreihen gerne zahlenmäßig belegt; äußere Gründe haben uns daran gehindert.

Tabelle VIII.
Zusammenstellung der Quotienten: $X / X_{N.a}$

Gas	Temp. (°)	Erlenholz- Kohle	Kokosnuss- Kohle	Acetylen- Ruß
Ar	0	3.93	1.55	3.99
Ar	-75			6.6
CO ₂	0	3.93	1.59	4.66
CO ₂	-65	3.98	1.9	7.2
CO ₂	-75		2.17	6.8
NH ₃	0	3.99	1.52	4.95
NH ₃	-30	4.16	1.8	
SO ₂	0		2.02	6.05

Das geschilderte Verhalten ließ sich voraussehen. Die aktivierte Kohle hat in der Oberfläche ihres nackten Grundkörpers zahlreichere und tiefere capillare Hohlräume, welche sich mit verdichtetem Gas füllen und so eine verstärkte Adsorption veranlassen können, als die mit der graphitischen Haut umkleidete, nicht-aktivierte.

Dabei stimmen wir Magnus' Ansicht bei, derzufolge bei Berücksichtigung eines Abstoßungspotentials gleichgerichteter Dipole eine Verflüssigung des Gases in der Kohle nicht in Betracht kommt, und die Zsigmondysche Theorie von der Füllung der Capillaren durch verflüssigtes Gas abzulehnen ist. Magnus⁷⁾ hat rechnerisch und experimentell festgestellt, daß eine Aufrauhung der Oberfläche das Adsorptions-Potential vergrößern muß, ohne daß eine gesteigerte Attraktionskraft anzunehmen ist.

Trotzdem erscheint die Reihenfolge der Kohlen bzw. der Umstand, daß die Aktivierung bei den verschiedenen Kohlen so verschiedene Effekte zeitigen soll, auf den ersten Blick etwas merkwürdig. Sie führt zu dem Schluß, daß bei der aktivierten Erlenholz- und Kokos-Kohle die Porenweiten — rechnerisch vorzustellen als trichterförmig nach innen sich verengende Kanäle —, welche die stärkere Verdichtung bei tieferer Temperatur begünstigen, entweder fast fehlen, oder aber — und dies wahrscheinlicher —, daß sie in ähnlichem Umfang zwar auch schon bei der nicht-aktivierten Kohle vorhanden, aber mit einer nur wenige Atomschichten starken, dünnen graphitischen Haut auskleidet sind, welche die Phenol-Adsorption behindert.

Der starke Anstieg des Quotienten beim Acetylen-Ruß entspricht unserer bereits früher gezeichneten Vorstellung, daß die Rüße aus einer Art graphitisch umkleideter Kohlen-Bläschen bestehen. Die Rüße lassen sich nur schwer, nie hoch und nur mit verhältnismäßig großem Abbrand aktivieren. Das Adsorptionsvermögen der inaktiven Form für Gase ist gering und bleibt es, absolut genommen, auch nach der Aktivierung. Daraus ergibt sich eben für die Struktur der inaktiven Formen die Forderung eines nur bescheiden dicken, wohl hautartigen Grundkörpers, welcher nicht viele Poren enthalten, wohl aber solche umschließen kann, — und über dem Grundkörper, die Bläschen bedeckend und deren Öffnungen verschließend, eine ziemlich glatte, wenige Atomschichten starke graphitische Haut.

Sättigungswert, stöchiometrische Verhältnisse und Raumerfüllung.

Ein Sättigungswert findet sich in den Adsorptionskurven höchstens nahe der Siedetemperatur der Gase und nur angedeutet. Da aber hier die Adsorption allmählich in die Kondensation übergeht, ist er zahlenmäßig kaum zu fassen.

Das Suchen nach einem solchen Wert ist insofern gerechtfertigt, als er einen Schluß auf die Art der Adsorption zuließe. Ist nämlich die Adsorption bedingt durch die Bildung von Adsorptionsverbindungen, bei denen die aktive Oberflächengruppe dem Zentralatom der Molekülkomplexbildung entspricht, so müssen die im Sättigungszustand adsorbierten Mengen verschiedener Stoffe stöchiometrische Verhältnisse aufweisen. Erfolgt dagegen die Adsorption durch die Gesamtheit der Oberfläche, so wird der Sättigungswert nicht von der chemischen Art und Zahl, sondern dem Raumbedarf der adsorbierten Moleküle bestimmt.

Die aus den Kurven lediglich zu schätzenden Sättigungswerte gestatten keinen sicheren Schluß in dieser Richtung; sie lassen sich in dem einen wie dem anderen Sinne deuten. Auf deren Wiedergabe sei deshalb verzichtet.

Die Frage, ob bei der Adsorption von Gasen bei tiefer Temperatur und Verwendung von aktivierter Kohle ein Übergang von „physikalischer“ zu „chemischer“ Adsorption bzw. eine Überlagerung beider statt hat, läßt sich also nur dahin beantworten, daß beim CO_2 und bei -75° bzw. -65° ein solcher Übergang vorliegen dürfte. Daß er bei anderen Gasen aktiverer und höher molekularer Art vorhanden ist, erscheint uns durch die Versuche Herbsts⁵⁾ erwiesen.

Die bestehenden Theorien der Adsorption und unser Versuchsmaterial.

Den zurzeit geltenden Theorien der Adsorption ist der Gedanke gemeinsam, daß die Adsorption die Folge einer Anziehungskraft zwischen den Molekülen des Adsorbendums und der Oberfläche des Adsorbens sei. Diese Kraft ist nach Haber¹⁴⁾-Langmuir⁴⁾ gebunden an Oberflächen-Valenzen, nach Eucken³⁾-Polanyi⁵⁾ wirkt sie als eine Art Massen-Anziehung, ähnlich der van der Waalsschen Molekular-Attraktion, und in den Theorien von Debye¹⁵⁾, Lorenz-Landé⁶⁾, Magnus⁷⁾, Jaquet¹⁶⁾, Iijin¹⁷⁾, Tarasoff¹⁸⁾ erscheint sie als die Folge einer Influenz-Wirkung der Molekül-Felder aufeinander bzw. einer elektrostatischen Molekular-Energie. Alle diese Theorien gestatten einem bestimmten Adsorbens gegenüber durch die Einführung gewisser Konstanten, deren Wert einer experimentell festgelegten Adsorptionskurve entnommen wird, den Verlauf dieser und evtl. auch anderer ähnlicher Adsorptionskurven im einzelnen zu berechnen, oder aber sie ermöglichen eine Berechnung der Adsorptions-Energie (Adsorptions-Potentials) aus kinetischen oder elektrischen Daten (van der Waalssche Konstante a bzw. Dipol-Moment). Jede der Theorien liefert Formeln, welche dem experimentellen Material gerecht werden. Magnus⁷⁾ ist es auch gelungen, eine zureichende Erklärung für das stärkere Adsorptionsvermögen der porösen

¹⁴⁾ Haber, Ztschr. Elektrochem. **20**, 251 [1914].

¹⁵⁾ Debye, Physikal. Ztschr. **33**, 435 [1925].

¹⁶⁾ Jaquet, Fortschr. d. Chem., Physik usw. **18**, Heft 7 [1925].

¹⁷⁾ Iijin, Ztschr. Physik **33**, 435 [1925].

¹⁸⁾ Tarasoff, Physikal. Ztschr. **25**, 369 [1924].

Kohlen zu finden; er konnte zeigen, daß das Adsorptions-Potential eine Funktion des Radius der Porenweiten (Atomlücken) sein muß.

Auch wir haben unser Zahlenmaterial zu verschiedenen Berechnungen verwendet, und uns z. B. davon überzeugt, daß die Gleichungen von Eucken und von Lorenz-Landé-Magnus zu einem der Größenordnung nach ähnlichen Adsorptions-Potential führen, also gleiche Berechtigung haben. Wir verzichten aber auf deren Wiedergabe, weil sie keine neuen Momente für die Beurteilung des Adsorptions-Problems gebracht haben. Trotzdem haben wir durch sie die Überzeugung gewonnen, daß eine Wahl zwischen diesen Theorien reine Geschmackssache ist, solange lediglich die Gasadsorption zur Diskussion steht. Anders wird es erst, wenn die Theorien zugleich auch der Adsorption gelöster Stoffe bzw. ihrem Spezifischen gerecht werden sollen. Dazu erscheinen uns allein die Vorstellungen von einer Influenz-Wirkung des Adsorbens auf die molekularen Kraftfelder der Adsorbenda bzw. umgekehrt geeignet; denn nur diese gestatten zugleich eine Berücksichtigung des Spezifischen bei großmolekularen Stoffen und des fast Unspezifischen bei Gasen, das wie schon erwähnt, seinen Grund weit weniger in der Beschaffenheit der adsorbierenden Oberfläche als den Eigentümlichkeiten des Gaszustandes haben muß.

Welche Vorstellungen nach unserem Ermessen dem gesamten Tatsachenmaterial am besten Rechnung tragen, soll in der auf S. 426 folgenden Abhandlung ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Der Arbeit liegt die Frage nach der Bedeutung des Formfaktors und der Aktivierung verschiedener Kohlen für ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Gasen zu Grunde.

Sie bildet eine Ergänzung der früheren Untersuchungen des einen der beiden Verfasser über das Adsorptionsvermögen der gleichen Kohlen gegenüber gelösten Stoffen.

Das experimentelle Ergebnis ist, daß neben der Ausdehnung der Oberfläche ihre Form und die Porosität ihres Grundkörpers Atomlücken im Grundkörper) eine für die Adsorption von Gasen entscheidende Rolle spielen, während die Aktivierung, welche vielen gelösten Stoffen gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung ist, hier keinen weiteren Sinn hat, als den einer gewissen Oberflächen-Vergroßerung und einer Öffnung der Poren des Grundkörpers.

Die Form der Kurven von o^0 zeigt, daß sich ihr Verlauf entsprechend den Formeln der bestehenden Theorien wiedergeben läßt; bei tieferen Temperaturen treten beim CO_2 , SO_2 und NH_3 Unregelmäßigkeiten des Verlaufs auf, welche als Zeichen einer Sättigung mit diesen Gasen gedeutet werden können. Sie sind aber zu wenig ausgesprochen, als daß die Extrapolation von Sättigungswerten die Grundlage weitergehender Schlußfolgerungen evtl. bezüglich einer Überlagerung der physikalischen Adsorption durch eine chemische Adsorption bilden könnte.

Den Schluß bilden einige Bemerkungen über die Theorien von der Adsorption.