

Über die Herstellung von aktiven Kohlen.

Von E. BERL und H. BURKHARDT,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 14. Januar 1930.)

Zur Herstellung von aktiven Kohlen hat man sich der verschiedenartigsten Ausgangsmaterialien und verschiedenartigsten Verfahren bedient. Es war nun von erheblichem Interesse, aktive Kohlen herzustellen unter Verwendung von definierten Ausgangsstoffen und die Abhängigkeit der Aktivität von der Ausgangszusammensetzung dieser Stoffe zu ermitteln. Wir haben daher die Herstellungsbedingungen konstant gehalten und als einzige Variable die Ausgangssubstanz gewählt.

Das Ausgangsmaterial wurde in einen Stahliegel, 23 cm hoch, Dmr. 7 cm, mit eingeschweißtem Boden und gut schließendem Deckel in kleinen Mengen nach und nach eingebracht, nachdem der Tiegel in einem elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt worden war und dauernd auf dieser Temperatur gehalten wurde. Die Temperatur ging nur zeitweilig um 80 bis 100° zurück. Der entstandene Koks Kuchen wurde in Wasser abgeschreckt. Bei dieser Maßnahme trat immer dann, wenn Kaliumverbindungen in der Charge anwesend waren, eine Bildung von Wasserstoff auf, die in kleinerer oder auch erheblicher Flammenbildung zum Ausdruck kam. Diese Erscheinung trat bei Natrium enthaltenden Materialien nicht auf. Die Vermutung, daß das Kalium einen Faktor in der Oberflächenbildung darstelle, wurde zum Ausgang einer Versuchsreihe gemacht und der Einfluß der Kaliumverbindungen auf die Oberflächenentwicklung nachgewiesen. Die anfallende Kohle wurde jeweils durch Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure weitgehend von anhaftenden Bestandteilen befreit und darauf nochmals auf ungefähr 800° erhitzt. Es zeigte sich, daß bei gutem Luftabschluß die Aktivität der gut gereinigten Kohle durch Erhitzen nicht beeinflußt wird, wenn die Temperatur 1100° nicht übersteigt.

Kohle aus naphthalinsulfosaurem Kalium¹⁾.

Die Erkenntnis, daß die Anwesenheit von Kalium ganz besonders günstig auf die Oberflächenentwicklung der aktiven Kohlen einwirke, führte dazu, ein Ausgangsmaterial zu wählen, das in molekularer Bindung viel Kohlenstoff und Kalium enthalten sollte. Als einfach darstellbares Produkt wurde zu diesem Zweck naphthalinsulfosaures Kalium gewählt, und zwar für den ersten Versuch das β -Produkt. Die Verkokung geht ziemlich rasch und unter starker Gasentwicklung vor sich. Als Endprodukt ergab sich eine stark aufgeblähte Kohlenmasse, die im Wasser abgeschreckt wurde. Auf den Kohlenstoff des Ausgangsmaterials berechnet, wurde bei den ersten Versuchen durch starken Abbrand nur 15 bis 25% Ausbeute erzielt, während sie nach einiger Erfahrung leicht auf 35 bis 40% gebracht werden konnte. Die Kohle wurde dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgekocht und mit heißem Wasser solange ausgewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war. Der Aschegehalt konnte schon nach verhältnismäßig kurzer Behandlung auf 0,9% gebracht werden. Der Rückstand bestand aus Eisen- und Calciumoxyd.

Die Messung der integralen Benetzungswärme ergab: Δ -t-Benzol = 14°²⁾. Die Oberflächenmessung mit Methylenblau 938 m²/1 g³⁾.

¹⁾ Die diesbezüglichen Versuche waren abgeschlossen, bevor das D. R. P. 478 945 von E. Merck ausgelegt wurde.

²⁾ Es wird die maximale Temperaturerhöhung von 10 cm³ Benzol durch 1,5 g Aktivkohle in Grade C festgestellt. Das als

Da das α -Produkt genau dieselben Resultate liefert, wurde, um keine oder möglichst wenig Fremdstoffen in das Ausgangsmaterial zu bringen, bei der Herstellung nicht mehr die Trennung der α - und β -Produkte über die Kalksalze durchgeführt, sondern es wurde reines Naphthalin mit einem geringen Überschuß von H₂SO₄ sulfuriert, und die Sulfosäuren direkt mit Pottasche bzw. KOH neutralisiert und getrocknet. Es ergab sich hierdurch ein fast rückstandsloses Produkt mit denselben Werten für Benetzungswärme und Oberfläche.

Im folgenden Versuche wurde festgestellt, ob durch Verdoppelung des K-Atoms im Molekülkomplex eine weitere wesentliche Erhöhung der Oberfläche zu erzielen ist. Zu diesem Zwecke wurde naphthalindisulfosaures Kalium als Ausgangsmaterial verwandt und analog behandelt. Die Steigerung ist nur gering. Δ -t-Benzol = 14,5°, Oberfläche = 1080 m²/1 g.

Die beste im Handel erhältliche Kohle, die zur Untersuchung gelangte, war das Sorboid genannte Produkt der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof, das aus Sulfita blaue durch Eindampfen und Umsetzen und Glühen mit Alkalicarbonat gewonnen wird. Δ -t-Benzol = 10,8°, Oberfläche = 648 m²/1 g.

Aktivierungsversuche mit metallischem Kalium.

Weitere Versuche sollten Aufschluß darüber geben, ob durch intensive Einwirkung von Kalium auf die Kohleoberfläche eine Vergrößerung derselben und dadurch eine Erhöhung der Aktivität zu erreichen ist.

Als Versuchsmaterial wird eine Torfkohle benutzt, die, fein zerrieben und durch ein 4900-Maschen-Sieb gegeben, eine Oberfläche von 200 bis 220 m²/g aufweist. Beim ersten Versuch wurde diese Kohle mit K₂CO₃-Lösung getränkt und getrocknet. Dann wurde sie unter Luftabschluß im Stahliegel auf 1000° erhitzt und in Wasser abgeschreckt. Nach gründlicher Auskochen und Auswaschung zeigte sie eine Oberfläche von 300 m²/g. Da es von Interesse war, festzustellen, ob das immer wieder auftretende metallische Kalium lediglich eine Nebenerscheinung durch Reduktionswirkung der Kohle oder einen Hauptfaktor bei der Aktivierung darstellt, wurden Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Die T-Kohle wurde in einem Drahtkorbe in den Stahliegel eingebracht, der so eingerichtet war, daß auf dem Boden des Tiegels metallisches Kalium verdampft und in einem Stickstoffstrom durch die auf 1000° erhitzte Kohle geführt werden konnte. Zuerst wurde die Kohle wiederum abgeschreckt, wobei schwache Flammenbildung auftrat. Bei einem zweiten Versuche wurde im Stickstoffstrom erkalten lassen und dann erst in Wasser gegeben, wobei nur geringe Flammenbildung zu bemerken war. Es hatten sich auch geringe Mengen Cyan gebildet. Bei diesen Produkten ergab die Oberflächenmessung ebenfalls 300 m²/g. Es ist somit wohl anzunehmen, daß das Auftreten von metallischem Kalium nur eine sekundäre Erscheinung darstellt und nicht der eigentliche Grund der Aktivierung ist, da sonst durch Aktivierung im Dampf von metallischem Kalium ein besseres Resultat eintreten müßte.

Calorimeter verwendete Reagensglas von 2½ cm Durchmesser steht in einem mit Watte ausgestopften Pulverglas. Die Ablesung geschieht durch ein eingetauchtes 1/10-Grad-Thermometer, das zugleich als Rührer dient (s. Berl und Andreß, Ztschr. angew. Chem. 35, 722 [1922]).

³⁾ Nach Paneth und Radu (Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1221 [1924]) zeigt jedes adsorbierte Milligramm Methylenblau je 1 g Kohle eine Oberfläche von 1 m² an. Obige Zahlen geben die Anzahl Milligramm Methylenblau an, die von 1 g Aktivkohle bei Zimmertemperatur und der Endkonzentration 1 g/l aufgenommen werden. Über die sehr einfache Arbeitsweise siehe eine spätere Mitteilung.

Darstellung von aktiven Kohlen aus solchen Ausgangsmaterialien, die außer C, O und H nur K molekular gebunden haben.

Durch die vorhergehenden Aktivierungsversuche von Torfkohle mit metallischem Kalium und mechanisch beigemengten Kaliumverbindungen, die keinen besonderen Erfolg zeitigten, bewogen, sollte in den folgenden Versuchen unter Ausschaltung anderer Elemente außer H und O die Einwirkung des molekular gebundenen Kaliums geprüft werden. Gleichzeitig wird als Parallele eine Versuchsreihe mit molekular gebundenem Natrium aufgestellt.

Ausgangsmaterial	Δ -t-Benzol	Oberfläche $m^2/1\text{ g}$	Bemerkung
Kaliumformiat HCOOK	5,0	300	1 K : 1 C
Natriumformiat HCOONa	3,4	223	1 Na : 1 C
Kaliumacetat CH_3COOK	6,0	364	1 K : 2 C
Natriumacetat CH_3COONa	3,4	223	1 Na : 2 C
Kaliumbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	8,0	500	1 K : 7 C
Natriumbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	3,4	223	1 Na : 7 C

Es zeigt sich bei den Kaliumverbindungen mit steigender Kohlenstoffzahl im Molekül ein Anwachsen der Oberfläche bei den daraus hergestellten Kohlen. Ebenso steigt die Ausbeute ständig an. Bei den Natriumverbindungen bleibt bei allen Versuchen die Oberfläche der Kohle gleich, und merkwürdigerweise sind die Ausbeuten dabei sehr gering.

Aktive Kohlen aus organischen Kalium- und Natriumverbindungen und sulfosauren Salzen.

Die letztangeführten Versuche haben gezeigt, daß das Kalium im Gegensatz zum Natrium einen Hauptfaktor bei der Oberflächenausbildung darstellt. Aber der gute Erfolg, der mit naphthalinsulfosaurem Kalium erreicht wurde, spricht dafür, daß auch dem Säurerest oder speziell der Sulfogruppe ein großer Anteil dieser Wirkung zuzusprechen ist. Es wurden deshalb weitere Versuche durchgeführt, die den Einfluß dieser beiden Komponenten eindeutig erkennen lassen. Auch hier wurde eine Anzahl Parallelversuche mit analog gebauten Natriumverbindungen gemacht.

Ausgangsmaterial	t-Benzol	Oberfläche $m^2/1\text{ g}$
Naphthalinsulfosaures Natrium $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$	3,4	223
Naphtholkalium $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OK}$	3,4	223
Naphtholnatrium $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONa}$	3,0	124
Phenolkalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$	7,0	418
Phenolnatrium $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	3,4	223
Alizarinkalium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OK})_2$	12,6	837
Alizarinnatrium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{ONa})_2$	3,4	223
Anthrachinon-monosulfosaures Kalium $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{K}$	12,7	876
Anthrachinon-monosulfosaures Natrium $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{Na}$	3,4	223
Anthranilsaures Kalium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})\text{NH}_2$	3,4	223
Anthranilsaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})\text{NH}_2$	3,0	124
Phthalsaures Kalium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})_2$	8,0	499
Phthalsaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$	3,4	223
1-Naphthol-8-sulfosaures Kalium $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{SO}_3\text{K}$	14,5	938
1-Naphthol-3,6-disulfosaures Kalium	14,5	938
1,4-sulfanilsaures Kalium	8,5	532
1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosaures Kalium	14,5	939
Benzolmonosulfosaures Kalium	12,7	858

Auch in dieser Versuchsreihe zeigt es sich, daß Natrium in jeder Kombination nicht besonders günstig auf die Oberflächenentwicklung einzuwirken vermag, da nachgewiesen wurde, daß sämtliche Kohlen, die aus Natrium enthaltenden Ausgangsmaterialien hergestellt

wurden, nicht über eine Oberfläche von $223\text{ m}^2/\text{g}$ hinaus kamen.

Anders das Kalium, bei dem die Oberflächenausbildung von $224\text{ m}^2/\text{g}$ ein Minimum darzustellen scheint. Ist außer C, H und O nur Kalium im Molekül, dann kann mit Ausnahme des Alizarinkaliums eine gewisse Grenze festgelegt werden, die etwa bei $500\text{ m}^2/\text{g}$ liegt. Die hohe Oberfläche von $837\text{ m}^2/\text{g}$ bei der aus Alizarinkalium dargestellten Kohle ist auf das große Molekül zurückzuführen, das im Augenblick der Zersetzung wahrscheinlich die Ausbildung eines feinporigen Kohlegerippes stark begünstigt. Die Anwesenheit einer NH_2 -Gruppe wirkt durchweg sehr ungünstig in solchen Stoffen, die sonst eine überaus große Oberfläche entwickeln.

Eine ganz besondere Rolle scheint die SO_3 -Gruppe zu spielen, die in Verbindung mit Kalium immer, mit Ausnahme bei Anwesenheit von NH_2 -Gruppen im Molekül, eine sehr hohe Oberfläche bewirkt.

Analog wie beim Kalium sollte nun festgestellt werden, ob zur Auslösung dieser Wirkung der Schwefel im Molekül gebunden sein muß, oder ob er elementar oder in anderer Form ebenfalls befähigt ist, eine weitgehende Veränderung der Kohleoberfläche herbeizuführen.

Versuche über den Einfluß von Schwefel und Schwefelverbindungen auf die Oberflächenausbildung bei der Darstellung aktiver Kohlen und der Aktivierung.

a) Zusätze von K_2S zum Ausgangsmaterial.

Naphtholkalium hatte eine Kohle von $223\text{ m}^2/\text{g}$ ergeben. Durch Zusatz von K_2S in stöchiometrischer Menge, das durch weitgehendes Eindampfen mit Naphtholkalium innig gemischt wurde, wurden neue Kohlen dargestellt. Der Versuch mit K_2S ergab eine Ausbeute von 61%, bezogen auf Naphthalinkohlenstoff, eine Oberfläche von $462\text{ m}^2/\text{g}$ und Δ -t-Benzol = 7,5. Die Anwesenheit der Schwefelverbindungen bewirkt also bis zu einem gewissen Grade eine Oberflächenvergrößerung. Ob der Schwefel auch als Aktivierungsmittel in Frage kommt, sollten die folgenden Versuche zeigen.

Schwefel und Schwefelverbindungen als Aktivierungsmittel.

Zu diesem Zwecke wurde wiederum T-Kohle benutzt, die einem Prozeß unterworfen war, wie er bei der Aktivierung bzw. Verkokung durchgeführt wird. Nach einer Erhitzung auf 1000° , Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auswaschen und Trocknen wurde festgestellt, daß die T-Kohle ihre ursprüngliche Oberfläche von $220\text{ m}^2/\text{g}$ beibehalten hatte, also jede weitere Änderung der Oberfläche den Einflüssen der Zusätze zuschreiben ist.

Zunächst wurden zwei Versuche gemacht, die den Einfluß der Stückgröße des zu aktivierenden Materials nachweisen sollen. Einmal wurde die T-Kohle in geformten Stücken von 2 mm Durchmesser mit K_2S intensiv getränkt und getrocknet, beim zweiten Versuch in feinstem Pulver ebenso behandelt. Die Aktivierung wird auf dieselbe Weise durchgeführt wie bei der Verkokung, und sie ergab für die Stückform $364\text{ m}^2/\text{g}$ und für das Pulver $418\text{ m}^2/\text{g}$. Das Pulverisieren ist demnach nicht von allzu großem Einfluß.

Um festzustellen, wie weit sich die Aktivierung von bereits festgestellten A-Kohlen treiben ließ, wurden verschiedene hochaktive Kohlen durch Erhitzen mit Kalium- und Schwefelverbindungen erneut aktiviert. Es zeigte sich aber, daß Kohlen, die an sich schon eine große Oberfläche haben, auf keine der oben beschriebenen Arten höher aktiviert werden konnten. Es wurden drei verschiedene Aktivierungsversuche mit Kohlen von 612, 741 und $831\text{ m}^2/\text{g}$ gemacht, die nach der Behandlung alle dieselben ursprünglichen Oberflächen aufwiesen.

Weitere Versuche, wenig aktive Kohlen, also z. B. T-Kohle, höher zu aktivieren, wurden mit elementarem Schwefel und SO_2 gemacht, indem über die erhitzte Kohle Schwefeldampf bzw. SO_2 geleitet wurde. Bei einer Aktivierungstemperatur von 600° ergab sich für Schwefeldampf eine Oberflächenerhöhung auf $300\text{ m}^2/\text{g}$ und bei 1000° eine solche auf $418\text{ m}^2/\text{g}$. Mit SO_2 wurden bei 1000° ebenfalls $418\text{ m}^2/\text{g}$ erreicht.

Allgemeine Bemerkungen.

Kalium und Schwefel haben die Eigenschaft, Kohlenstoff in der Hitze so zu beeinflussen, daß die Oberfläche aufgelockert wird. Größer ist die Wirkung, wenn die innigste Verteilung im Ausgangsmaterial dadurch geboten wird, daß Kohlenstoff, Kalium und Schwefel gemeinsam durch chemische Bindungen in einem Molekül zusammen zur Wirkung gelangen können. Kalium und Schwefel scheinen sich in ihren Wirkungen zu potenzieren und in Gemeinschaft die beste Wirkung auf den Kohlenstoff ausüben zu können.

Die Anätzung der Kohleoberfläche und die Auflockerung der Kohle bei der Darstellung und Aktivierung der aktiven Kohlen ist auf chemische Reaktionen zurückzuführen. Es ist anzunehmen, daß bei der Zersetzung eines Moleküls die Valenzbindungen zum großen Teil durch die Wärmebewegung aufgehoben werden, und daß neue Gruppierungen entstehen. Die Komponenten: Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff können zu Kohlendisulfid und Kohlenoxyd zusammentreten. Letzteres kann mit elementarem Schwefel Kohlenoxysulfid bilden, welches an der Luft mit bläulicher Flamme abbrennt. Kalium verbindet sich mit Schwefel zu Schwefelkalium und wird aus der Kohle ausgewaschen. Ein Teil des Schwefelkaliums wird mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Thiocarbonaten zusammentreten. Außerdem

Übersichtstabelle der aktiven Kohlen.

Ausgangsmaterial	Oberfläche m^2/g	Δ -Benzol	Schüttgewicht
Naphtholnatrium	124	3,0	0,2
Anthranilsaures Natrium	124	3,0	0,2
Natriumformiat	223	3,4	0,1
Natriumacetat	223	3,4	0,1
Natriumbenzoat	223	3,4	0,1
Naphthalinsulfosaures Natrium	223	3,4	0,1
Phenolnatrium	223	3,4	0,2
Alizarinnatrium	223	3,4	0,2
Anthrachinon-sulfosaur. Natrium	223	3,4	0,2
Phthalsaures Natrium	223	3,4	0,2
Naphtholkalium	223	3,4	0,2
Anthranilsaures Kalium	223	3,4	0,1
Kaliumformiat	300	5,0	0,1
T-Kohle mit KOH aktiviert	300	4,8	0,25
Kaliumacetat	364	6,0	0,1
Naphtholkalium K_2SO_4	364	6,0	0,2
T-Kohle, aktiviert mit K S	418	6,7	0,2
T-Kohle, aktiviert mit S	418	6,7	0,2
T-Kohle, aktiviert mit SO_2	418	6,7	0,2
Phenolkalium	418	7,0	0,2
Naphtholkalium K_2S	462	7,5	0,2
Kaliumbenzoat	499	8,0	0,2
Phthalsaures Kalium	499	8,0	0,2
Kaliumphenolate eines Braun-			
kohlenschwelteeres	499	8,0	0,1
Sulfanilsaures Kalium	532	8,5	0,1
Sorboid Mannheim-Waldhof	649	10,8	0,25
Alizarinkalium	837	12,6	0,1
Benzolsulfosaures Kalium	858	12,7	0,1
Anthrachinon-sulfosaures Kalium	876	12,7	0,1
Naphthalinmonosulfosaur. Kalium	938	14,0	0,17
1-Naphthol-8-sulfosaures Kalium	938	14,0	0,15
Naphtholdisulfosaures Kalium	938	14,0	0,15
1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosaur.			
res Kalium	939	14,0	0,15
Naphthalindisulfosaures Kalium	1080	14,5	0,1

ist noch eine Reduktion des gebundenen Kaliums zu metallischem Kalium zu beobachten.

Beziehung zwischen Benetzungswärme und Methylenblautiter von A-Kohlen.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß zwischen der Benetzungswärme der dargestellten Kohlen und ihrer durch Methylenblauadsorption gemessenen Oberfläche eine Beziehung besteht. Mit geringen Schwankungen, die durch die Arbeitsmethoden bedingt sein mögen, läßt sich feststellen, daß auf 60 m^2 Oberfläche eine integrale Benetzungswärme von 1° Temperaturerhöhung entfällt. Nur bei den besten hochaktiven Kohlen bestehen größere Unterschiede, die aber damit zusammenhängen, daß hier schon die Benzolprobe wegen des geringen Schüttgewichtes der betreffenden Kohlen zu versagen beginnt. Die Schüttgewichte der Kohlen schwanken zwischen 0,1 und 0,3. In der links unten stehenden Übersicht sind alle Versuche tabellarisch zusammengefaßt. Sie ist so angeordnet, daß sich die Kohlen mit wachsender Oberfläche folgen. Sie enthält die Werte für die Benetzungswärmen und die Schüttgewichte. Unter Schüttgewicht ist das Gewicht von 1 cm^3 Kohle in Gramm verstanden.

Ätherisothermen bei 20° an verschiedenen aktiven Kohlen⁴⁾.

Um ein Beispiel einer Auswertung der Adsorptionsisothermen geben zu können, wurden die Isothermen von verschiedenen Kohlen aufgenommen und zusammengestellt.

K. Aktive Kohle aus naphthalinmonosulfosaurem Kalium.

t-Benzol = 14,0; Oberfläche = $938\text{ m}^2/\text{g}$.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/ m^3 Luft bei 15°
26,70	0,113	0,46
30,00	0,04	0,84
34,40	0,394	1,63
39,65	0,569	2,36
45,30	1,130	4,68
50,00	1,890	7,65
56,0	2,840	11,70

K¹. Die mit Äther beladene Kohle von K wurde mit Trockendampf von 150° angetrieben und bei 150° im Vakuum getrocknet.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/ m^3 Luft bei 15°
41,10	0,60	2,47
45,10	1,27	5,25
50,50	1,85	7,62

L. Aktive Kohle aus naphthalindisulfosaurem Kalium.

t-Benzol = 14,5; Oberfläche = $1080\text{ m}^2/\text{g}$.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/ m^3 Luft bei 15°
26,40	0,100	0,413
37,40	0,461	1,90
44,70	0,98	4,05

L¹. Die mit Äther beladene Kohle von L wurde mit Trockendampf von 150° angetrieben und im Vakuum bei 150° getrocknet.

Beladung %	Adsorptionsdruck in mm Hg	g Äther/ m^3 Luft bei 15°
33,0	0,282	1,16
48,0	1,44	5,96

⁴⁾ Ermittelt nach dem Verfahren von Berl und Andreß, Ztschr. angew. Chem. 34, 369, 377 [1921].

M. M-Gaskohle, ungebraucht, bei 150° im Vakuum getrocknet.

t-Benzol = 4,5; Oberfläche = 200–220 m²/g.

Beladung o/o	Adsorptions- druck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
10,96	0,948	3,90
13,60	2,001	8,26

N. T-Kohle, ungebraucht, im Vakuum bei 150° getrocknet.

t-Benzol = 4,2; Oberfläche = 200–220 m²/g.

Beladung o/o	Adsorptions- druck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
16,45	0,550	2,27
18,55	1,719	7,10
19,50	3,380	13,90

O. A-C-Kohle, ungebraucht, im Vakuum bei 150° getrocknet.

t-Benzol = 8,3.

Beladung o/o	Adsorptions- druck in mm Hg	g Äther/m ³ Luft bei 15°
19,50	0,40	1,65
22,50	1,13	4,65
25,4	3,37	13,80

Es sei der Fall vorausgesetzt, daß aus einer abgesaugten Luftmasse, die im Kubikmeter 4,125 g Äther

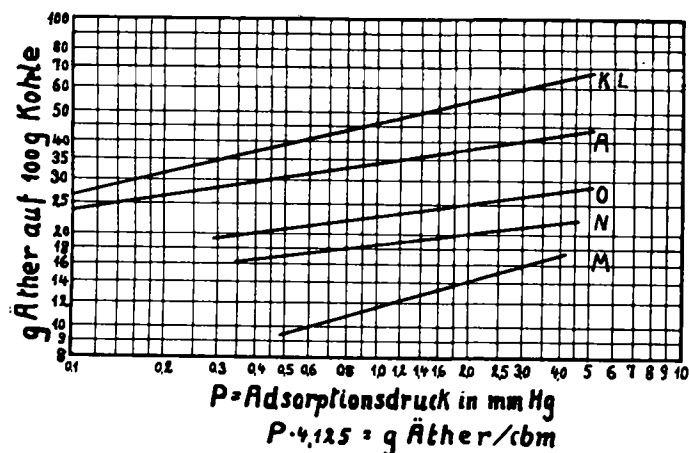


Abb. 1.

Ätherisothermen an verschiedenen aktiven Kohlen.

enthält, also eine Ätherdampfspannung von 1,0 mm Hg hätte, der Ätherdampf durch Adsorption wiederzugewinnen sei. Aus der Abb. 1 ist abzulesen, wie die verschiedenen Kohlen sich in einem Luftstrom von 4,125 g Äther/m³ (1 mm Hg-Säule Adsorptionsdruck) mit Äther beladen.

1. Kohle aus naphthalinmono- oder naphthalin-disulfosaurem Kalium (K, L) 46 %
2. Sorboid Mannheim-Waldhof (A) 34 %
3. A-C-Kohle (O) 23 %
4. T-Kohle (N) 18,4 %
5. M-Gaskohle (M) 11,8 %

Da die Adsorption auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Luft- oder Gasstromes, der Stückgröße der Kohlen und der Adsorptionsgeschwindigkeit abhängt, wie Berl und Wachendorff⁵⁾ nachgewiesen haben, ist es notwendig, bei der Berechnung der Verhältnisse die Einflüsse bei jeder Kohle nach den Angaben vorgenannter Verfasser in Rechnung zu setzen.

Zusammenfassung.

Es wurden aus verschiedenen organischen Stoffen, welche Kalium oder Natrium in Bindung mit und ohne gleichzeitig gebundenem Schwefel enthielten, unter gleich gehaltenen Bedingungen aktive Kohlen erzeugt, und deren Adsorptionseigenschaften durch Methylenblauadsorption, Bestimmung der Benetzungswärme und Aufstellung der Adsorptionsisotherme festgelegt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß Kalium und Schwefel die Eigenschaft haben, den Kohlenstoff des Ausgangsstoffes so zu beeinflussen, daß dessen Oberfläche besonders stark aufgelockert wird. Wesentlich verstärkt wird diese Wirkung, wenn Kohlenstoff, Kalium und Schwefel durch chemische Bindung im Molekül gemeinsam zur Wirkung gelangen. Es ist so, als ob Kalium und Schwefel sich in den Wirkungen steigern, und infolgedessen die beste auflockernde Wirkung auf Kohlenstoff ausüben. Es wurden Kohlen hergestellt, welche in ihrer Adsorptionswirkung und Oberflächengestaltung die bisher bekannten Kohlen weitaus übertreffen. Es scheint, als ob die Werte, welche durch Ermittlung der integralen Benetzungswärmen und der Methylenblauadsorption festgestellt werden, in einem festen Verhältnis stehen, derart, daß je 1° Temperatursteigerung bei der Messung der integralen Benetzungswärme einer Oberflächenentwicklung von rund 60 m²/g entspricht.

[A. 11.]

⁵⁾ Berl u. Wachendorff, Ztschr. angew. Chem. 37, 205, 747 [1924].

Analytisch-technische Untersuchungen

Volumetrische Kohlenstoffbestimmung im Graphit.

Von E. SCHWARZ v. BERGKAMPF und L. HARANT,

Lehrkanzel für angewandte Chemie an der montanistischen Hochschule in Leoben.

(Eingeg. 12. Februar 1930.)

Da an uns die Aufforderung erging, ein laufendes Gutachten über den Kohlenstoffgehalt von Graphit abzugeben, sahen wir uns genötigt, ein Verfahren zu finden, welches zufriedenstellende Werte liefert und wegen der großen Anzahl der Proben ein möglichst rasches Arbeiten gestattet.

Die in der Literatur¹⁾ angegebenen gebräuchlichen Methoden sind folgende: 1. Bestimmung nach Berthier, durch Verbrennen des Graphits mit überschüssigem Bleioxyd und Wägen

¹⁾ Ed. Donath: Der Graphit.

des entstandenen Bleiregulus. 2. Rückstandsbestimmung: Die Probe wird im Platintiegel verascht und aus der Gewichtsabnahme der Kohlenstoffgehalt bestimmt. 3. Nach Stolba wird mit metallischem Silber gemischt, welches die Verbrennung außerordentlich begünstigt. 4. Löwe schlägt vor, die Probe mit Kalium-Natrium-Carbonat zu schmelzen, die Schmelze auszulaugen, mit Natronlauge zu kochen, dann mit Salzsäure auszuwaschen und den so gereinigten Graphit bei 100° zu trocknen und zu wägen.

Alle diese Methoden können aber nur angenäherte Werte liefern und sind auch viel zu zeitraubend für Serien-