Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

# Bijdrage tot de kolloidchemie van de koolstof

https://hdl.handle.net/1874/293065

Aqu. 192, 1929.

# BIJDRAGE TOT DE KOLLOIDCHEMIE VAN DE KOOLSTOF

G. S. DE KADT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

# BIJDRAGE TOT DE KOLLOIDCHEMIE VAN DE KOOLSTOF

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2452 823 8

# BIJDRAGE TOT DE KOLLOID-CHEMIE VAN DE KOOLSTOF

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 17 JANUARI 1929, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

**GEORGE STEPHAN DE KADT**

GEBOREN TE ROTTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Drukkerij J. van Boekhoven - Utrecht - 1929

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

*Gaarne wil ik een woord van dank richten tot U, Hoogleeraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde der Leidsche en der Utrechtsche Universiteit, voor het onderwijs dat ik van U ontving.*

*In het bijzonder geldt mijn dank U, wier leiding mij na het candidaatsexamen te beurt viel. Van Uw onderwijs, Hooggeleerde* VAN ROMBURGH, *zal mij steeds in herinnering blijven Uw critische houding tegenover de vele theorieën der organische chemie en hoe Gij Uw practicanten leerde zich te behelpen met beperkte hulpmiddelen. Uw toewijding met gansch Uw wezen in den dienst der Wetenschap, Hooggeleerde* COHEN, *Uw volharding in het uitvoeren van een gestelde taak, hebben blijvenden indruk op mij gemaakt.*

*U, Zeergeleerde* VAN DEVENTER *dank ik voor Uw hulp, toen ik Historia Chemiae tot bijvak voor mijn doctoraalexamen koos, U Hooggeleerde* KOLTHOFF *voor het bereidwillig afstaan van preparaten. U Zeergeleerde* MOESVELD, *dank ik voor Uw hulpvaardigheid met raad en daad, waarvan ik gedurende de bewerking van dit proefschrift mocht profiteeren.*

*Hooggeleerde* KRUYT, *Hooggeachte promotor, de jaren, die ik in den kring Uwer leerlingen mocht doorbrengen met het bewerken van dit proefschrift waren in veel opzichten de aangenaamste van mijn studietijd. Ik ben U erkentelijk, dat U mij het onderwerp van dit proefschrift ter bewerking hebt toevertrouwd, en voor Uw voortdurende belangstelling en steun. Ik zeg U mijn hartelijken dank voor het vele, dat ik van U mocht leeren op college en in het laboratorium en door het voorbeeld van Uw persoonlijkheid.*

# INHOUD.


## HOOFDSTUK I.

OVERZICHT VAN HET ONDERZOEK 1

1. Motiveering van het onderzoek. 2. Loogpeptisatie en lading van de koolstof in de literatuur. 3. De peptisatie van bloedkool door loog. 4. De oorzaak ervan. 5. Een mogelijke oorzaak van de peptisatie van roet door loog. 6 Kataforese en vlokking van negatieve suikerkool. 7. Bereiding van actieve suikerkool. 8. De cuvet van VAN DER GRINTEN. 9. MILLERsche kool is positief. 10. Positieve en negatieve suikerkool. 11. OGAWA. 12. Een hypothese over de negatieve lading. 13. Toetsing van deze hypothese. 14. De lading van zuivere koolstof. — Indeeling van het volgende.

## HOOFDSTUK II.

KRITISCH LITERATUUROVERZICHT 20

Tweeledigheid van het onderwerp

A. DE KOOL, KOLLOIDCHEMISCH.

1. DE SUSPENSIE.

*a. Algemeen, bereiding* 21

„Koolstofsolen'' door electrolyse met koolelectroden en door inwerking van sterk zwavelzuur op suiker — HOFMANN en FREYER — Suspensies van kool.

*b. Peptisatie* 24
Peptisatie door loog — FREUNDLICH — WHITNEY en STRAW — Latere onderzoekingen — WO. OSTWALD'S „Bodenkörperregel" — Peptisatie door andere stoffen.

*c. Kataforese* 29
Kataforese van „koolstofsolen" — VON SZENT GYÖRGYI'S cuvet — FROMAGEOT.

2. DE LADING DER KOOLSTOF 31
PERRIN'S electrosmosemetingen — BETHE en TOROPOFF — Onderzoekingen over de adsorptie van electrolyten aan kool en de conclusies daaruit over de lading van de kool: MICHAELIS en LACHS — KRUYT en VAN DUIN — MICHAELIS en RONA. — Electro-endosmotische metingen van GYEMANT — UMETSU (de moeilijkheden der methodiek) — KEESER — OGAWA — Theoretische opvattingen: BARTELL en MILLER — SCHILOW — Adsorptie uit bufferoplossingen. — Het „iso-electrische punt" van de kool.

3. EENIGE NIEUWERE ONDERZOEKINGEN OVER DE ELECTROLYT-ADSORPTIE AAN KOOL 43
BARTELL en MILLER — OGAWA — PARKS en BARTLETT — KOLTHOFF — SCHILOW — FRUMKIN.

B. HET OPPERVLAK VAN DE KOOLSTOF 50
Dubbellaag en oppervlaktechemie

1. MINERALE BESTANDDEELEN 52

2. WATERSTOF 53

3. STIKSTOF 55
Stikstofgehalte en adsorptievermogen: GLASSNER en SUIDA e.a. — De beteekenis van het stikstofgehalte voor de katalytische oxydatie door bloedkool: WARBURG — RIDEAL.

4. ZWAVEL 59

5. ZUURSTOF 60
Het mechanisme van de verbranding van kool: RHEAD en WHEELER — De wisselwerking van kool en zuurstof bij adsorptie: LOWRY en HULETT, eenige oudere onderzoekingen — Adsorptiewarmte — Autoxydatie van de koolstof.

## HOOFDSTUK III.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 71

A. BEREIDING DER KOOLPREPARATEN.

1. *Actieve suikerkool* 71
Bereiding der ruwe kool — Bepaling der activiteit door adsorptie van jodium — Activeering met $O_2/CO_2$ mengsels, met $CO_2$. — Verdere bewerking van de kool.

2. *Zuivering van de aschhoudende kool* 82

B. KATAFORESEMETINGEN.

1. *Ultramikroskopische kataforese* 84

2. *Makroskopische kataforese* 92
Methodiek — Metingen.

C. STABILITEITSMETINGEN 96

Gevolgde methode.

1. Het gedrag van een negatieve en van een positieve suspensie t.o.v. van verschillende electrolyten.

*a. Negatieve suspensie* 98

*b. Positieve suspensie* 102

2. Het gedrag van verschillende preparaten t.o.v. NaOH.

*a. Ruwe Carbo Medicinalis neu* (MERCK) 103

*b. Gezuiverde C.M.N. van verschillende voorbehandeling* 104

*c. Suikerkool van verschillende voorbehandeling* 108

*d. Zuurstofvrije kool* 109

D. VERDERE EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

1. *Adsorptie van NaOH* 111

2. *Bevochtigbaarheid van de kool* 112

3. *Uitvlokken van positieve suspensies tegen glas* 113

4. *Wederzijdsche uitvlokking van koolsolen* 114

HOOFDSTUK IV.

SAMENVATTENDE EN AANVULLENDE BESCHOUWINGEN 125

Negatieve en positieve kool. — De omlading van de kool. — Adsorptie en stabiliteit. — De lage kataforesesnelheid van de kool.

# HOOFDSTUK I.

## OVERZICHT VAN HET ONDERZOEK.

### 1.

Een groot deel van de over adsorptie bekende feiten zijn gevonden bij onderzoekingen met kool en verschillende theorieën, voor welke deze feiten tot basis dienden, hebben grooten invloed gehad op de kolloidchemische theorie. Zoo is FREUNDLICH tot de opstelling van zijn formule over de adsorptie-isotherm gekomen op grond van een uitgebreid onderzoek over de adsorptie van in water opgeloste stoffen door bloedkool. En uit de adsorptie-isotherm heeft hij later zijn bekende verklaring afgeleid voor het feit, dat de vlokkingswaarden van solen zoo sterk uiteenloopen met de valentie van het tegengesteld geladen ion.[1])

Maar afgezien van de adsorptie zijn er maar weinig kolloidchemische onderzoekingen, die zich hebben beziggehouden met de koolstof. In 't bijzonder geldt dit voor het in de kolloidchemie centrale probleem, de kolloide oplossing. Weliswaar komen er in de literatuur bepaalde zwarte kolloide oplossingen voor onder den naam van „koolstofsolen", maar uit het lage koolstofgehalte van hun disperse phase blijkt, dat deze objecten hun naam ten onrechte dragen.

Van de eigenschappen van koolstof in kolloiden vorm was nooit een nadere studie gemaakt. Het was op zichzelf een lacune, dat in de groote reeks van stoffen, die in kolloid gedispergeerden toestand waren bestudeerd, een

[1]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3e dr. p. 354, H. R. KRUYT, Colloids p. 69.

zoo belangrijk element als de koolstof ontbrak. Suspensies van actieve kool moesten een bij uitstek geschikt materiaal zijn voor de bestudeering van vlokking en kataforese in hun samenhang met adsorptie. Hierbij was het van belang, dat juist de adsorptie van electrolyten aan kool sinds eenige jaren in een nieuwe phase was gekomen door het werk van BARTELL en MILLER.[1])

Indien het gelukte suspensies te maken van aschvrije geactiveerde suikerkool in zuiver water, zou men te doen hebben met systemen van zeer eenvoudige structuur en die daarom juist zoo belangwekkend waren. Een en ander was aanleiding voor ons om een onderzoek over de eigenschappen van koolsuspensies ter hand te nemen.

## 2.

Het verschijnsel der loogpeptisatie was vrijwel het eenige, dat er over koolsuspensies bekend was. Een suspensie van bloedkool in water is op zichzelf zeer instabiel, maar wordt in hooge mate gestabiliseerd door toevoeging van 1—2 m.mol NaOH. FREUNDLICH [2]) en WHITNEY en STRAW hebben dit voor het eerst beschreven. De eerste heeft het opgemerkt bij zijn reeds vermeld onderzoek over de adsorptie door bloedkool. De laatstgenoemden vonden onafhankelijk van hem, dat hetzelfde verschijnsel optreedt bij suspensies van roet.

Latere onderzoekers hebben het verschijnsel bevestigd en men vindt het in de leerboeken vermeld, maar een nader onderzoek naar de oorzaken ontbreekt. Het ligt voor de hand, dat de loog stabiliseerend werkt, omdat de negatieve kooldeeltjes door de OH-ionen worden opgeladen, maar men heeft nimmer getracht dit door metingen te bewijzen.

Toch heeft men zich wel beziggehouden met de vraag naar de capillair-electrische lading van de koolstof. Kool

[1]) Een samenvattend overzicht geeft ELROY J. MILLER, Colloid Symposium Monograph vol. **5**, p. 55.

[2]) Die onderzoekingen. bij welke in dit overzicht geen literatuurplaatsen worden opgegeven, worden in Hfdst. II nog nader besproken.

was het eerste object, waarmee PERRIN bij zijn bekende onderzoek over de electro-endosmose metingen deed. Na hem hebben verschillende andere onderzoekers de electro-endosmose door diaphragma's van kool bestudeerd. Zij werkten met verschillende soorten van handelskool en vonden steeds, dat de kool in water en in alkali negatief geladen was. Van groot belang achtten deze, meestal biologisch georienteerde, onderzoekers de vraag, of de kool door zuren kon worden omgeladen, of de kool een ,,isoelectrisch punt'' had. Hieromtrent waren hun resultaten in 't geheel niet met elkaar in overeenstemming. MICHAELIS kwam langs indirecten weg, uit de resultaten van adsorptiemetingen, tot de conclusie, dat de kool in zuiver water geen electrische lading heeft, doordat zij waterstof- en hydroxyl-ionen in gelijke mate adsorbeert. Een dubbellaag kan volgens hem alleen in electrolyt-oplossingen gevormd worden door preferente adsorptie van een van de ionen.

In ons literatuuroverzicht zullen wij een uitvoerige bespreking geven van alle onderzoekingen, die voor de kolloidchemie van de koolstof van eenig belang zijn. De meest recente van de publicaties, die ons bij het begin van ons onderzoek bekend waren, was die van FROMAGEOT over de kataforese van koolsuspensies. Hij gebruikte een door VAN DER GRINTEN geconstrueerde cuvet voor mikroskopische kataforesemeting en vond, dat de kool een negatieve lading had, die afnam met toenemende H-ionenconcentratie.

## 3.

Bij ons onderzoek namen wij de loogpeptisatie als eerste aangrijpingspunt. Het bleek, dat van een groot aantal koolsoorten uit den handel de meesten zich lieten peptiseeren, het beste van alle de ,,Carbo Medicinalis neu'' van MERCK (C.M.N.). Daarom kozen wij deze voorloopig voor verder onderzoek.

Wij vonden het verschijnsel geheel zooals het in de literatuur is beschreven. De kool werd in stopfleschjes ge-

schud met NaOH-oplossingen van toenemende concentratie (wij namen meestal $^1/_4$ gram in 50 cc. vloeistof). Na eenige uren staan vertoonde de reeks dan het volgende beeld. In gedestilleerd water was geen stabiele suspensie ontstaan en was de kool geheel uitgevlokt. De kleinste NaOH-concentraties vertoonden geen verschil met water, en pas bij ca. 0.5 m.mol NaOH trad een sterke stabilisatie op, die bij ca. 2 m.mol een maximum bereikte. Dan nam de zwartheid weer geleidelijk af, totdat bij ca. 10 m.mol de kool weer geheel bezonken was.

Mikroskopische kataforesemetingen met de cuvet volgens VAN DER GRINTEN bevestigden het vermoeden, dat de stabilisatie gepaard gaat met een verhooging van de lading. Door de toevoeging van NaOH nam de kataforesesnelheid, die in water betrekkelijk laag was, eerst sterk toe, om daarna geleidelijk te verminderen. Het maximum lag daarbij ongeveer bij dezelfde NaOH-concentratie als het optimum der stabiliteit.

## 4.

Niettegenstaande tal van pogingen gelukte het ons niet om een stabiele suspensie te bereiden van de C.M.N. in gedestilleerd water. De oorzaak was natuurlijk, dat in gedestilleerd water de deeltjes geen voldoende lading hadden.

Maar wat was de reden, dat die lading zoo gering was?

Het was mogelijk, dat, zooals MICHAELIS meende, de koolstof door haar neutraal karakter door H- en OH-ion gelijkelijk oplaadbaar was, en daardoor in zuiver water practisch geen lading bezat. De andere mogelijkheid was, dat het niet lag in den aard van de kool zelf, dat de lading zoo klein was. Dan was het noodig de aanwezigheid van afladende verontreinigingen aan te nemen. Men kon hier in de eerste plaats denken aan geadsorbeerde zuren, hetzij organische zuren, ontstaan bij de bereiding van de kool, hetzij zoutzuur, waarmee de medicinale kool wel ter zuivering wordt behandeld. De loogpeptisatie zou dan eenvoudig veroorzaakt worden door de vervanging van het

sterk vlokkende H-ion door het veel minder vlokkende Na-ion.

Om tot een beslissing tusschen deze beide mogelijkheden te komen hebben wij de kool intensief met gedestilleerd water uitgewasschen. In het eerste geval moest dit zonder uitwerking blijven, maar in het tweede geval konden de afladende verontreinigingen wellicht verwijderd worden, waardoor dan lading en stabiliteit van de suspensie moesten toenemen.

Ongeveer 50 gram kool werd in ca. 2 liter gedestilleerd water gesuspendeerd. Na eenige uren was de vloeistof helder. Dan werd gedecanteerd en opnieuw met gedestilleerd water gesuspendeerd. Nadat dit ca. 10 maal herhaald was, trad een spontane peptisatie van de kool op.

Deze bewerking werd toen nog eens ca. 20 maal herhaald met dit verschil, dat wij nu de kool niet lieten bezinken, maar haar op een gehard filter in een BÜCHNER-trechter affiltreerden. Tenslotte werd de kool op den BÜCHNER-trechter nog met een groote hoeveelheid dubbel gedestilleerd water gewasschen.

Het product gaf toen in gedestilleerd water een zeer goede suspensie. In overeenstemming daarmee was de kataforesesnelheid meer dan dubbel zoo groot als die van de ruwe kool. Toevoeging van enkele m.mol NaOH had op de stabiliteit weinig of geen invloed meer, en de kataforesesnelheid vertoonde niet meer dan een spoor eener verhooging. In de hoogere concentraties was er een geleidelijke afname van stabiliteit en van kataforesesnelheid, juist als bij de ruwe kool.

Bij bloedkool van KAHLBAUM waren de verhoudingen geheel dezelfde : de ruwe kool gaf geen stabiele suspensie in water en werd door loog gepeptiseerd ; de gezuiverde kool liet zich daarentegen goed in water suspendeeren en vertoonde nauwelijks meer eenige verdere peptisatie door NaOH.

Wat was nu de verontreiniging, die wij door het uitwasschen hadden verwijderd? Toen wij, om deze vraag te beantwoorden, het waschwater onderzochten, was het

eenige, dat wij vonden, een betrekkelijk zeer groote hoeveelheid $CaSO_4$. Uit 100 gram C.M.N. konden wij bijv. 0.99 gr. $CaSO_4$ uitwasschen. De conclusie lag dus voor de hand, dat er alleen bij aanwezigheid van $CaSO_4$ sprake kan zijn van peptisatie door loog.

Dit werd bevestigd, doordat het ons gelukte de peptisatie a. h. w. kunstmatig te verkrijgen. Wij gingen hierbij uit van de gedachte, dat het $CaSO_4$ de kool uitvlokte, en dat het alkali deze vlokking tegenwerkte. Indien dit juist was mochten wij verwachten, dat het $CaSO_4$ te vervangen zou zijn door bijv. $BaCl_2$.

De suspensie van de gezuiverde kool had t.o.v. $BaCl_2$ een grenswaarde van ca. 0.2 m.mol. Wanneer wij nu met een suspensie, die voorzien was van deze concentratie aan $BaCl_2$ de gebruikelijke loogreeks inzetten, dan kregen wij hetzelfde beeld als bij de loogpeptisatie van de ruwe kool : de kool in de eerste fleschjes was sterk gevlokt, bij ca. 0.5 m. mol NaOH begon een duidelijke stabilisatie, die, na bij ca. 2 m. mol een maximum te hebben bereikt, in de hoogere concentraties weer geleidelijk afnam.

De peptisatie van bloedkool door loog berust dus klaarblijkelijk op een antagonistische werking. Door de aanwezigheid van het alkali wordt het vlokkend vermogen van het als verontreiniging aanwezige zout kleiner. Soortgelijke gevallen van antagonisme vindt men in de literatuur herhaaldelijk beschreven.[1])

Wij meenden nu wat betreft de eigenschappen te kunnen extrapoleeren van de ruwe handelskool over de gezuiverde kool naar de aschvrije suikerkool volgens MILLER. Wij verwachtten dus, dat deze in gedestilleerd water een stabiel sol zou geven, dat door alkali niet verder gestabiliseerd zou worden en met hooge kataforesesnelheid.

## 5.

Voordat wij tot proeven met deze koolsoort zijn overgegaan, hebben wij eerst eenige proeven gedaan met roet.

[1]) cf. P. C. VAN DER WILLIGEN, Diss. Utrecht 1925, p. 44 e.v.

Zooals reeds boven vermeld is, hadden WHITNEY en STRAW gevonden, dat roet zich op geheel dezelfde wijze door loog laat peptiseeren als bloedkool en in de literatuur vindt men meestal FREUNDLICH en WHITNEY en STRAW tezamen genoemd als de ontdekkers van de peptisatie van kool door loog. Men neemt daarbij dan blijkbaar stilzwijgend aan, dat het verschijnsel bij bloedkool en bij roet in wezen hetzelfde is.

Maar nu wij gevonden hadden, dat bij de kool van MERCK het peptisatie-effect een gevolg is van aanwezige anorganische verontreinigingen, was het te verwachten, dat er bij roet een andere oorzaak zou zijn, want roet bevat in den regel maar zeer weinig asch.

Wij gebruikten voor onze proeven, evenals WHITNEY, een „lamp-black" uit den handel.[1]) Dit liet zich, waarschijnlijk door de aanwezigheid van teerachtige stoffen, in het geheel niet bevochtigen, het bleef drijven op het water of op de loogoplossing. Daarom hebben wij het eerst langdurig met aceton geëxtraheerd, daarna in een gesloten kroes gegloeid. Van het product werd $^1/_4$ gram met 50 cc. NaOH van toenemende concentratie in Jenastopfleschjes geschud. Tot onze verwondering trad geen spoor van peptisatie op, terwijl toch WHITNEY een duidelijk effect had verkregen. Nu viel het ons bij beschouwing van de bij zijn verhandeling gevoegde afbeelding op, dat de reageerbuisjes, waarin hij het roet had geschud, met kurken waren afgesloten, en zooals er duidelijk op te zien was, waren de suspensies tegen de kurken geschud. Om nu uit te maken, of dit inderdaad iets te beteekenen had, hebben wij twee reeksen als boven beschreven tegelijk geschud. Bij de eene waren de stopfleschjes afgesloten met glazen stoppen, bij de andere met kurken. Het resultaat is in onderstaande afbeelding weergegeven. (fig. 1).

Blijkbaar werden bij het schudden uit de kurk stoffen geëxtraheerd, wier Na-zouten een sterk peptiseerende werking op het roet hebben. Wij konden dit verder bevesti-

[1]) Een Amerikaansch product, merk „SHAWINIGAN", dat ons welwillend verschaft werd door de MIJ. VOOR HANDEL EN INDUSTRIE te Rotterdam.

gen door een proef met „kurkextract", dat wij bereidden door fijngesneden kurk met gedestilleerd water uit te koken. Van dit extract voegden wij telkens 1 cc. bij een reeks



v. l. n. r. telkens: 0, 1, 2, 5 m.mol NaOH.
fig. 1.

van roet in toenemende concentraties NaOH. Na stevig schudden kregen wij nu het normale beeld van een peptisatie, die bij 1 m.mol loog een duidelijk maximum had.

Nu willen wij het hiermee niet voor volstrekt uitgemaakt houden, dat WHITNEY's effect zoo tot stand kwam. Het is mogelijk, dat buitendien organische verontreinigingen in geschikte qualiteit en quantiteit in het door WHITNEY gebruikte roet aanwezig waren en een rol gespeeld hebben.

Tevens zou men moeten onderzoeken, of niet ook bij roet de voorbehandeling van invloed op het gedrag met loog is, zooals dit later in ons onderzoek bij adsorptiekool het geval bleek te zijn.

## 6.

De proeven met suikerkool begonnen wij met eenige monsters, die ons door Dr. KOLTHOFF ter beschikking gesteld waren, van dezelfde kool, waarmee deze zijn onderzoek over de adsorptie van electrolyten aan aschvrije kool gedaan heeft.[1])

Daar dit vrij grofkorrelige preparaten waren, werden ze eenigen tijd in een agaten mortier fijn gewreven. Deze schijnbaar zeer bijkomstige handelwijze had, zooals later in ons onderzoek bleek, een onverwachte beteekenis. Wij

[1]) I. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. Chim. **46**, 549 (1927).

verkregen zoo weliswaar geen zeer fraaie suspensies, maar toch een voldoend aantal fijne deeltjes om kataforesemetingen te kunnen doen.

De eigenschappen van deze suikerkool waren in overeenstemming met onze verwachting. Zij bleek een hooge negatieve lading te hebben en gaf met loog geen verdergaande peptisatie. Door electrolyten werden deze negatieve suspensies op normale wijze uitgevlokt. Zoo vonden wij de volgende ,,grenswaarden'' : KCl 8, $BaCl_2$ 0.75, $KAl(SO_4)_2$ 0.075 m.mol. (Dit zijn de concentraties van die vlokglaasjes, die na 24 uur juist nog niet geheel helder waren). Ook de kataforesemetingen gaven het voor een negatief sol normale beeld: $K^+$ veroorzaakte een geleidelijke afname van de kataforesesnelheid, $Ba^{++}$ een veel snellere, $Al^{+++}$ gaf al in zeer lage concentratie omlading.

7.

Voor de uitvoering van ons verdere programma was het noodig, dat wij zelf de bereiding van aschvrije actieve suikerkool ter hand namen. Tegen de bestaande bereidingswijze volgens MILLER hadden wij het bezwaar, dat het gloeien van een groote portie kool in een ,,niet geheel gesloten kroes'' een al te ruwe manier is, die, zooals door MILLER zelf vermeld wordt, noodzakelijk een niet homogeen product geeft. Het kwam ons gewenscht voor, te beschikken over een methode, die op reproduceerbare wijze een homogeen product leverde.

Na vrij uitgebreide proeven, waarbij wij activeerden met lucht, met zuurstof-koolzuur mengsels of met koolzuur alleen, kwamen wij tot een ,,standaard methode'', waarbij wij activeerden met $CO_2$ bij 950°. De activiteit van het product, gemeten aan zijn adsorptievermogen voor jodium, was weliswaar kleiner dan die van goede handels-adsorptiekool, maar wij achtten het voor ons doel niet noodig om die verder op te voeren. De geactiveerde kool werd fijngepoederd en dan nog eens korten tijd op dezelfde wijze nageactiveerd, teneinde een geheel gelijk behandeld oppervlak te krijgen. De volle beteekenis van

dezen maatregel kwam pas later aan het licht. Dadelijk bleek uit het ontwijken van empyreumatische dampen bij de na-activeering, dat de geactiveerde korrels niet door en door geactiveerd geweest waren.

8.

Wij moeten nu eerst een enkel woord zeggen over de door ons gebruikte cuvet volgens VAN DER GRINTEN.[1]) De methodiek der mikroskopische kataforesemeting is nog steeds een precaire zaak. Nergens blijkt dit treffender uit, dan uit het feit, dat van SVEDBERG tot TUORILA vrijwel iedere onderzoeker, die er zich mee moest bezighouden, debuteerde met een cuvet van eigen constructie. Elke cuvet had zijn eigen voor- en nadeelen, maar één nadeel was bijna allen gemeen, nl. dat zij door de gebruikte kitmiddelen slechts onvolkomen konden worden gereinigd, — een groot bezwaar, wanneer men te werken heeft met concentraties van milli- tot mikromolen. Voor werk met organische vloeistoffen zijn zulke cuvetten zelfs geheel onbruikbaar. Dit nadeel nu heeft VAN DER GRINTEN uitstekend weten te vermijden, en na de noodige oefening verkrijgt men met zijn cuvet heel goed reproduceerbare waarden.

Nu is het opvallend, dat de constructeurs van cuvetten weliswaar zich meestal voldoende hebben beijverd om de reproduceerbaarheid van hun metingen aan te toonen, maar in veel mindere mate zich er om hebben bekommerd, of deze reproduceerbare waarden ook juist waren. Zij stellen zich op zijn best met eenige theoretische overwegingen tevreden, maar een nauwkeurige vergelijking met een makroskopische methode ontbreekt doorgaans.

De cuvet van VAN DER GRINTEN geeft opvallend hooge waarden. Snelheden van 8, zelfs 10 μ/Volt/cm./sec. kwamen bij de suspensies van suikerkool regelmatig voor, terwijl de in de literatuur voorkomende getallen zelden grooter dan 4 μ zijn. Deze groote snelheid zou een merk-

[1]) K. VAN DER GRINTEN, Diss. Zürich 1925 en J. Chim. Phys. **23**, 226 (1926).

waardigheid van de kool kunnen zijn, ware het niet, dat VAN DER GRINTEN en andere onderzoekers, die met andere objecten werkten, eveneens zulke hooge waarden vonden. Dit kon niet nalaten twijfel op te wekken aan de absolute juistheid van de met deze cuvet gevonden kataforesesnelheden. Zoo schreven reeds, op grond van vergelijkende proeven met de verbeterde BURTONmethodiek, KRUYT en VAN DER WILLIGEN: [1]) „Es scheint uns darum, dass man mit dem Vorteile der Abwesenheit eines Kittmittels eine methodische Unsicherheit mit im Kauf nimmt''. HUIZING [2]) gaf later een gedetailleerde analyse van mogelijke bronnen van fouten bij de cuvet van VAN DER GRINTEN en was vrij skeptisch gestemd ten opzichte van hare betrouwbaarheid. Intusschen meenden wij aanvankelijk met hem, dat al gaf de cuvet ook geen absoluut juiste waarden, men toch zeker kon vertrouwen op het algemeene karakter van de voor verschillende electrolyten gevonden lijnen en op het teeken van de lading.

9.

Wij zetten onze proeven voort met actieve suikerkool, die wij op de in § 7 aangegeven wijze hadden bereid. Intusschen hadden wij opgemerkt, dat bij deze kool het ontstaan van een goede suspensie in water alleen afhankelijk was van de dispersiteitsgraad en wij zorgden er daarom voor de kool intensief fijn te wrijven. Zoo kregen wij suspensies, die wekenlang zwart tot donkergrijs bleven, en waarmee zeer goed grenswaarden te bepalen waren (beoordeeling na 24 uur).

Toen wij nu aan deze suspensies met de gebruikelijke electrolyten, de chloriden van K, Ba, Al en Th, HCl en NaOH, naast elkaar kataforesesnelheden en grenswaarden bepaalden, stuitten wij op een merkwaardige tegenstrijdigheid. Bij kataforese bleek de kool in aq. dest. sterk negatief geladen en zij gaf verder het voor een negatief sol te verwachten beeld, ongeveer gelijk aan het bij onze vorige

[1]) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Koll.-Z. **44**, 31 (1928).
[2]) J. J. HUIZING, Diss. Utrecht 1928.

metingen met suikerkool (§ 6) gevondene. Maar de vlokking klopte hier in 't geheel niet mee. Terwijl er bij die vorige proeven een groot verschil was tusschen $K^+$, $Ba^{++}$ en $Al^{+++}$, zooals voor een negatief sol normaal is, lagen nu de grenswaarden van $K^+$ tot $Th^{++++}$ dicht bij elkaar, in de orde van 0.5 tot 1 m.mol, waarbij die van $Al^{+++}$ en $Th^{++++}$ iets hooger waren dan die van $K^+$ en $Ba^{++}$. Verder lag HCl niet, zooals bij de kataforese, tusschen KCl en $BaCl_2$, maar had verreweg de grootste grenswaarde, ca. 10 m.mol, NaOH daarentegen de kleinste met 0.1 m.mol. Bij tal van herhalingen, waarbij allerlei factoren werden gevarieerd, om mogelijke bronnen van fouten uit te schakelen, bleef het resultaat hetzelfde. Ook andere electrolyten hadden de omgekeerde werking als volgens de fundamenteele kolloidchemische theorie te verwachten was: $K_4FeCy_6$ vlokte sterk, $AgNO_3$ zeer weinig.

Wij hadden dus het dilemma: een sol is kataforetisch negatief en vertoont tegelijk een uitgesproken positief vlokkingskarakter. De oplossing kwam tenslotte, toen een suspensie van een op dezelfde wijze bereid preparaat met alle electrolyten weer dezelfde grenswaarden gaf, maar met NaOH een onregelmatige reeks. Bij 0.1 m.mol vlokte het sol, maar daarachter volgde een tweede stabiele zone.

Een negatief sol, dat met NaOH een onregelmatige reeks geeft, is zooiets absurds, dat nu wel geen twijfel meer mogelijk was, waar de fout lag. En inderdaad bleek bij gelijktijdige metingen aan eenzelfde object, dat terwijl de VAN DER GRINTEN-cuvet een sterke beweging gaf naar de positieve pool, het sol zoowel in die van BURTON, als in de door KRUYT en VAN DER WILLIGEN beschreven [1]) voor kataforesemeting ingerichte cuvet van BILTZ, positieve lading toonde.

Zoo kwamen wij tot de conclusie, dat de VAN DER GRINTEN-cuvet een negatieve lading aanwees bij een sol, dat in werkelijkheid positief geladen was. Blijkbaar is er in het midden van de cuvet geen stilstand van de vloeistof,

[1]) l. c. fig. 9. In het volgende duiden wij deze cuvet aan als „buiscuvet".

zooals VAN DER GRINTEN uit theoretische overwegingen besloot, maar een sterke waterbeweging in negatieven zin, waarop electrolyten denzelfden invloed uitoefenen als op een negatief sol. Deze vloeistofstrooming moet zoo sterk zijn, dat zij de eigenbeweging van positief geladen deeltjes volkomen kan overheerschen.

10.

Maar al moesten wij nu aannemen, dat de suikerkool positief geladen was, dan bleef er nog een tegenstrijdigheid in de uitkomst der vlokkingsproeven. De laatst gevonden grenswaarden (§ 9) waren in overeenstemming met een positieve lading, maar tevoren (§ 6) hadden wij bij suikerkool een geheel negatief vlokkingsbeeld waargenomen.

De verklaring kregen wij, toen wij met op verschillende wijze bereide preparaten makroskopische kataforesemetingen deden (volgens de door KRUYT en VAN DER WILLIGEN verbeterde BURTON-methode). Het bleek namelijk, dat kool, die op de in § 7 beschreven wijze was gemaakt (dus geactiveerd, gepoederd en nageactiveerd met $CO_2$ bij 950°), steeds positief geladen was. Werd het na-activeeren nagelaten, zooals bij de kool, die wij bij onze eerste proeven hadden gebruikt (§ 6), dan was de lading negatief, dus in overeenstemming met de vlokking. Ook de ruwe, niet geactiveerde suikerkool was negatief.

De met de makro-methode gemeten kataforesesnelheden waren betrekkelijk laag, voor de negatieve kool 2—3 μ, voor de positieve doorgaans nog lager. Prettige objecten voor makroskopische metingen zijn deze suspensies niet. In de eerste plaats moet men beschikken over suspensies van voldoende stabiliteit en concentratie. Om deze reden al zijn zij feitelijk veel meer geschikt voor mikroskopische kataforese, daarom hadden wij deze ook bij het begin van ons onderzoek gekozen. Verder traden er nog andere complicaties op, die de metingen bemoeilijkten. Zoo waren ook bij goede suspensies de grensvlakken meestal niet fraai.

Ook met de C.M.N. deden wij BURTON-metingen, waarvan de resultaten zich aansloten bij de vorige. De ruwe ongezuiverde C.M.N. had in water een kleine negatieve snelheid (door de geringe stabiliteit waren deze suspensies moeilijk te meten), wanneer zij door loog gepeptiseerd was, ongeveer de dubbele snelheid. Ook door het uitwasschen van de ruwe kool nam de kataforesesnelheid toe.

Dit was dus in overeenstemming met de conclusies, waartoe wij eerder gekomen waren, en qualitatief met de ultramikroskopische metingen. Door gloeien bij 950° in $CO_2$ werd de C.M.N. positief, en daarbij was het aschgehalte zonder invloed. Een preparaat, waarvan het aschgehalte tot op enkele 100ste percent was gereduceerd, werd door het gloeien evengoed positief als de ruwe, bijna 2 % asch bevattende kool. Deze laatste moest dan voor de bereiding van een suspensie eerst goed worden uitgewasschen om de vlokkende electrolyt te verwijderen (fig. 2).

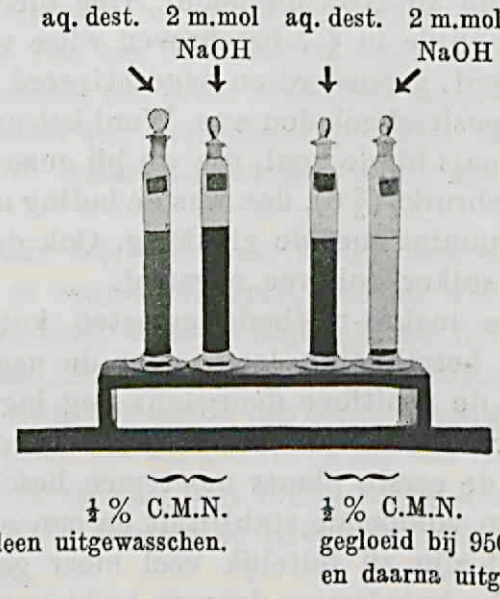



fig. 2.

De opname werd 24 uur na schudden genomen. De alleen uitgewasschen negatieve kool wordt dus door loog nog iets verder gepeptiseerd, de gegloeide, positieve wordt door dezelfde concentratie sterk uitgevlokt.

De positieve koolpreparaten komen overeen met de uitsluitend zuren (en geen alkali) adsorbeerende kool van MILLER en KOLTHOFF. Ook deze werd bij de bereiding op hooge temperatuur verhit. De feiten: positieve lading, hooge grenswaarde voor HCl en adsorptie van HCl behooren dus blijkbaar bij elkaar.

11.

Toen wij al geruimen tijd met ons onderzoek bezig waren, werden wij bekend met de in de Biochemische Zeitschrift gepubliceerde onderzoekingen van den Japanschen chemicus IWAO OGAWA. Deze gaf in een verhandeling „Das Adsorptionsvermögen und das elektrische Verhalten verschiedener Kohlepräparate"[1]) naast een uitvoerig onderzoek over adsorptie enkele electro-endosmotische metingen. Uit deze concludeerde hij, dat ongeactiveerde suikerkool altijd negatief, maar dat de geactiveerde in neutrale en in zure oplossing positief is. Dit was niet in overeenstemming met onze eigen ervaringen aan tal van geactiveerde preparaten, daar wij toen nimmer een positieve lading hadden gevonden (behalve bij omlading door $Al^{+++}$). Ook hadden wij verschillende bezwaren tegen de methodiek van OGAWA. Zooals echter is vermeld hebben wij tenslotte bevestigd gezien, dat de voorbehandeling de lading kan veranderen.

Ook in ander opzicht is zijn verhandeling opmerkelijk, evenals een volgende, getiteld „Adsorbtionsvermögen verschiedener Kohlearten".[2]) In zijn opvattingen staat hij dicht bij MICHAELIS en hij is er op uit diens oudere onderzoekingen betreffende de adsorptie van electrolyten aan kool te rechtvaardigen. Volgens MILLER zijn alle oudere onderzoekingen, waarbij met aschhoudende kool gewerkt werd, foutief. OGAWA wil nu aantoonen, dat de afwijkingen niet uit het aschgehalte van de kool te verklaren zijn. Hij komt tot het volgende resultaat : „Alle

[1]) IWAO OGAWA, Bioch. Z. **161**, 275 (1925).
[2]) ibd. **172**, 248 (1926).

maximal aktivierte Kohlepräpate adsorbieren aus einer Neutralsalzlösung Säure und hinterlassen Alkali. Dies gilt auch für die Blutkohle, dagegen bleibt eine NaCl Lösung nach der Adsorbtion mit dem käuflichen nur gereinigten Präparat von Blutkohle neutral. Eine bei mässiger Temperatur hergestellte Zuckerkohle adsorbiert aus einer NaCl-Lösung umgekehrt Lauge und hinterlässt eine saure Lösung.''

Door een sterke ,,activeering'' verdwijnt dus volgens OGAWA het adsorptievermogen voor loog en verandert het electrisch karakter van de kool. Het is hem echter niet gelukt den onderlingen samenhang en de beteekenis der feiten duidelijk te zien. Hem stond o.a. in den weg, dat hij geen goede voorstelling had van wat ,,activeeren'' eigenlijk is.

KOLTHOFF heeft later aangetoond, dat de veranderingen in de kool, die leiden tot het verdwijnen van het adsorptievermogen voor loog, niet een kwestie zijn van activeering. Want de loogadsorptie verdwijnt ook door sterke verhitting van de kool in een indifferent, niet activeerend gas. De hooge temperatuur is dus het werkzame agens.

MILLER meende, dat wanneer de kool loog adsorbeerde, dit het gevolg was van verontreiniging met anorganische of organische zuren. KOLTHOFF vermoedde, dat dit kwam omdat de suikerkool dan nog een soort van koolhydraatstructuur had bewaard, die pas door hooge temperatuur vernietigd werd.

12.

Intusschen waren wij, zooals later nog nader zal worden toegelicht, tot de opvattingen gekomen, dat het hier gaat om oppervlakte-chemismen.

Wij stelden ons de vraag: hoe ziet een oppervlak van zuivere kool, die in aanraking is met zuurstof, er uit? Het bijzondere van dit systeem dringt zich op uit allerlei gegevens in de literatuur. Terwijl stikstof, CO, $CO_2$, enz. zuiver moleculair worden geadsorbeerd en bij evacueeren weer quantitatief worden losgelaten, wordt zuurstof be-

halve bij zeer lage temperatuur (—185°, DEWAR [1])) bij adsorptie voor een groot deel irreversibel vastgelegd. Men kan het alleen terug verkrijgen als CO en $CO_2$ door evacueeren bij hooge temperatuur. Ook is de adsorptiewarmte van zuurstof aan kool abnormaal hoog. Deze feiten doen het vermoeden opkomen, dat in deze gevallen ,,oppervlakteverbindingen'' tusschen koolstof en zuurstof worden gevormd.

In het bijzonder zijn het de onderzoekingen van RHEAD en WHEELER, die geschikt zijn om een inzicht in de verhoudingen te geven. Uit hun proeven blijkt, dat de zuurstof op twee verschillende manieren door het kooloppervlak kan worden gebonden. Er zijn groepen, die bij ontleding $CO_2$ geven, en zulke die CO leveren. Bij lagere temperatuur (300—400°) worden voornamelijk de eerste gevormd. Waarschijnlijk worden deze geleverd door los gebonden, uitstekende C-atomen, die van korte levensduur zijn bij hoogere temperatuur. Wij hebben nu deze opvatting gelegd naast de kolloidchemische ervaring. Slechts die koolpreparaten hebben een positieve lading en adsorptievermogen voor loog, die op hooge temperatuur verhit zijn geweest. De negatieve handelskolen zijn zeer waarschijnlijk bij lage temperatuur geactiveerd. Per analogie kwamen wij zoo tot de hypothese, dat de ,,$CO_2$ leverende groepen,'' carboxylachtige groepen zijn, die in het kooloppervlak gebonden en verantwoordelijk zijn voor de negatieve lading en het adsorptievermogen van de kool voor loog.

Indien deze hypothese juist was, konden wij verwachten, dat positieve, geen loog adsorbeerende kool weer negatieve lading en adsorptievermogen voor loog zou terugkrijgen door een oxydatie bij lagere temperatuur, waarbij weer ,,$CO_2$-groepen'' gevormd zouden worden.

13.

Deze veronderstellingen werden door een reeks van proeven geheel bevestigd.

[1]) J. DEWAR, Compt. rend. **139**, 261 (1904).

Positieve kool werd negatief door een behandeling met zuurstof bij temperaturen van 350—450°, waarbij bij lagere temperatuur langere tijd van inwerking vereischt werd. Door verhitting, hetzij in $CO_2$-stroom of in vacuo verkreeg de kool weer positieve lading. Met de negatieve lading komt en verdwijnt het adsorptievermogen voor NaOH. Ook hebben wij getracht dit proces van omlading nader te volgen.

Bij deze proeven hebben wij het vlokkingsgedrag ten opzichte van NaOH als indicator van de lading en van den toestand van het oppervlak van de kool gebruikt. Hierbij werd telkens de stabiliteit der koolsuspensies in een reeks van loogconcentraties fotometrisch vastgelegd. Tevoren hadden wij het vlokkingsbeeld bepaald van een positieve en van een negatieve suspensie, waarvan de lading ook kataforetisch gecontroleerd was. Deze proeven zullen wij later nog uitvoerig beschrijven.

14.

Ten slotte hebben wij eenige proeven gedaan om iets te weten te komen omtrent een reëel koolstofoppervlak. Wij meenen te mogen aannemen, dat de negatieve lading der geoxydeerde kool veroorzaakt wordt door zuurstof-oppervlakteverbindingen. Wat is verantwoordelijk voor de lading der positieve kool? Zijn dit ook zuurstof-koolstofgroepen van anderen aard (wellicht de CO leverende groepen van RHEAD en WHEELER)? Is de koolstof zelf draagster der positieve lading?

Om dit uit te maken hebben wij de kool eenige uren lang in zorgvuldig zuurstofvrij gemaakte waterstof gegloeid bij 950—1000°, een behandeling dus waarvan men wel mag verwachten, dat zij geen zuurstof meer in het oppervlak laat. Na afkoeling werd de kool, steeds bij geheele uitsluiting van zuurstof, in water gebracht. Ook nu verkregen wij een suspensie van positieve lading, zoodat wij meenen te mogen concludeeren, dat de positieve lading een eigenschap is van de koolstof zelf.

In het volgende zullen wij eerst een uitvoerig kritisch literatuuroverzicht geven. Wij trachten daarin zoo volledig mogelijk alles te vermelden, wat in directe betrekking staat tot ons onderwerp en wat als materiaal kan worden beschouwd voor een „kolloidchemie van de koolstof''.

Vervolgens zullen wij een gedetailleerd verslag geven van de belangrijkste der proeven, die wij gedaan hebben.

Tenslotte geven wij eenige beschouwingen naar aanleiding van ons onderzoek.

## HOOFDSTUK II.

### KRITISCH LITERATUUROVERZICHT.

De vraag, die wij ons bij ons onderzoek het eerst gesteld hebben: „wat is het wezen van de loogpeptisatie, en in hoeverre is zij afhankelijk van het aschgehalte van de kool?'' duidde reeds de tweeledigheid van ons probleem aan, die zich in den loop van het onderzoek duidelijk heeft afgeteekend.

Wij hebben nl. in de eerste plaats te maken met de zuiver kolloidchemische eigenschappen van de koolstof: stabiliseering en vlokking van suspensies, de kataforetisch of op andere wijze bepaalde lading en de adsorptie van electrolyten, en hun onderlingen samenhang. Deze functies worden echter beheerscht — en hier ligt het tweede deel van het probleem — door de chemische structuur van het oppervlak van de koolstof. Evenmin als bij de solen van goud, $As_2S_3$, HgS [1]) enz. is het bij de kool waarschijnlijk, dat deze structuur identiek is met die van het inwendige van het deeltje.

Zooals in het voorgaande overzicht al werd geopperd, zal een kooloppervlak bijv. kunnen reageeren met zuurstof. In veel gevallen zullen bijna uitsluitend de kolloidchemische eigenschappen iets kunnen leeren over die bijzondere structuur van het oppervlak der deeltjes. Zonder het nadere kolloidchemische onderzoek zou men waarschijnlijk nooit op de gedachte gekomen zijn, dat het oppervlak van een gouddeeltje bestaat uit auraat-ionen. Maar bij de kool vindt men juist buiten de kolloidchemie

[1]) cf. H. R. KRUYT, Colloids p. 99 e.v. PAULI en FUCHS Koll. Beih. **16**, 234 (1922). P. C. VAN DER WILLIGEN, Diss. Utrecht 1927, p. 92, 123.

aanwijzingen, hoe het oppervlak van de deeltjes er kan uitzien. Dit komt daardoor, dat hier de deeltjes niet tegelijk met de kolloide oplossing ontstaan, maar tevoren al geheel gevormd zijn, en de chemische structuur van het oppervlak afhankelijk is van de invloeden, waaraan het heeft blootgestaan.

Wat hiervan in verschillende gebieden der literatuur is te vinden, zullen wij in het tweede deel van dit overzicht bespreken. Ook in dit deel, dat zich dus bezighoudt met de ,,oppervlaktechemie'' van de koolstof, hebben wij getracht een zoo volledig mogelijke samenstelling te geven.

## A. DE KOOL, KOLLOIDCHEMISCH.

### 1. De suspensie.

#### *a. Algemeen, bereiding.*

,,Koolstofsolen".

Het is feitelijk alleen om den naam, die zij dragen, dat wij hier iets van deze objecten willen vermelden, want feitelijk vallen zij buiten het kader van ons onderzoek. Het zijn zwarte kolloide oplossingen, wier constitutie niet geheel duidelijk is. De literatuur kent twee soorten van zulke ,,koolstofsolen''.

Het eerste type ontstaat, wanneer men een verdunde oplossing van NaOH, of nog beter van ammonia, electrolyseert met een koolanode. Gunstig is het daarbij om te zorgen voor een groote stroomdichtheid door bijv. de koolstaaf slechts even in de vloeistof te dompelen. Na eenigen tijd begint de kool donkerbruine wolken uit te stooten, en het resultaat is tenslotte een zwarte ultramikroskopische kolloide oplossing van groote bestendigheid. Een dergelijk sol konden wij eenige jaren onveranderd bewaren.

De eerste vermelding van deze solen vindt men bij

BARTOLI en PAPASOGLI[1]). COEHN[2]) verkreeg een soortgelijk product bij electrolyse van zwavelzuur met koolelectroden. Hij meende, dat het een ware oplossing was, met behulp van welke hij het ,,electrochemisch equivalent van de koolstof'' kon bepalen. THOMAE[3]) verkreeg in 1912 een bruine oplossing door retortenkool kort te sluiten in een verdunde loogoplossing en begreep dat hij met een kolloid te doen had. VANZETTI[4]) zag in, dat het product zeker geen zuivere koolstof was, maar hield het voor verwant aan de humuszuren. SÖHNGEN[5]) vond, dat de disperse phase van een dergelijk sol een koolstofgehalte had van 81.2 %. De laatste en tevens uitvoerigste publicatie is een verhandeling van THORNE ,,Kolloide Lösungen von Kohlenstoff in Wasser''[6]). De analyse, die hij geeft, klopt goed met die van SÖHNGEN. Het sol vertoonde bij vlokking de regelmatigheden van een negatief kolloid.

THORNE houdt zich ook bezig met het tweede type van ,,koolstof-solen''. Deze solen, die het eerst werden bereid door SABBATANI[7]), verkrijgt men door inwerking van wateronttrekkende agentia op koolhydraten. Wanneer men suiker voorzichtig voegt bij sterk zwavelzuur, ontstaat een zwarte viskeuse vloeistof, die bij langzame hydratatie merkwaardigerwijze gelatineert. Wanneer men het product echter dadelijk verdunt met water, ontstaat een negatief geladen kolloide oplossing, die na dialyse zeer stabiel is. Bij analyse van de disperse phase vond SÖHNGEN een C-gehalte van slechts 53—56 % en hij concludeerde : ,,De tot heden bekende kolloidale koolstof is geen koolstof. Over dit element beschikken we nog niet

---

[1]) A. BARTOLI en G. PAPASOGLI, Geciteerd naar B. L. VANZETTI, Kolloid Z. **13**, 6 (1913).

[2]) A. COEHN, Z. Elektrochem. **2**, 541 (1895), **3**, 424 (1896). Zie voor de oudere literatuur: A. LOTTERMOSER, in ABEGG Anorg. Chemie III, 2, 277 (1909).

[3]) C. THOMAE, Kolloid-Z. **11**, 269 (1912).

[4]) loc. cit.

[5]) N. L. SÖHNGEN, Chem. Weekbl. **11**, 593 (1914).

[6]) P. C. L. THORNE, Kolloid Z. **31**, 119 (1922).

[7]) L. SABBATANI, Kolloid Z. **14**, 29 (1914).

in kolloidalen vorm''. De gepeptiseerde kool van WHITNEY en van FREUNDLICH kende hij blijkbaar niet.

HOFMANN en FREYER.

HOFMANN en FREYER [1]) publiceerden in 1920 een eenigszins op zich zelf staande studie. Zij bestudeerden de producten, die ontstaan door een partieele oxydatie, bijv. met $KClO_3$ in zuur milieu, van roet, houtskool, etc. Deze oxydatie gaat gepaard met een afbraak van de kooldeeltjes en er ontstaan zwarte stoffen, die al naar de mate der oxydatie in alkali of al in water kolloidaal oplosbaar zijn. Analyse van een in alkali oplosbare fractie gaf 80.9 % C, van een in water oplosbare 65.9 % C.

Hoewel zij zelf zeggen, dat men hier te doen heeft met ultramikroskopische kolloide oplossingen, meenen de schrijvers, dat hier ,,chemisch te karakteriseeren zuren'' gedispergeerd zijn, die in stoechiometrische verhouding zouten vormen, bijv. $C_{11}H_9O_9Ba$. De experimenteele gegevens zijn ontoereikend om deze bewering, die wijst op een onvoldoende kolloidchemische orienteering, te steunen. Evenmin lijkt ons hun conclusie tot de aanwezigheid van carbonylgroepen verdedigbaar.

Het interessantste van deze in haar geheel toch belangwekkende verhandeling is de mededeeling, dat de oxydatieve afbraak zich ook laat toepassen op diamantpoeder. Diamantboort, behandeld met calciumhypochloriet en gewasschen met zoutzuur, geeft met verdunde ammonia een suspensoid, dat ,,als helle, fast weisse Trübung auch gute Filter durchdringt, bei langem Stehen aber allmählich ausflockt''. De analyse gaf 87% C ,,neben Wasser und Sauerstoff''.

Suspensies van kool.

Stabiele suspensies van zuivere kool in zuiver water, zooals door ons bereid, worden in de literatuur niet beschreven. Tracht men gewone adsorptiekool, zooals de

[1]) K. A. HOFMANN en W. FREYER, Ber. **53**, 2078 (1920).

C.M.N. van MERCK, in water te suspendeeren, dan vlokt zij onmiddellijk en de vlokken bezinken snel.

Men kan dan natuurlijk de sedimentatiesnelheid bepalen en op deze wijze hebben sommige onderzoekers deze instabiele suspensies bestudeerd.

RONA en GYÖRGY [1]) vonden, dat de bezinkingssnelheid van ,,carbo animal. puriss MERCK'' onafhankelijk is van het medium. In tegenstelling met kaoline bezonk zij in water en in alcoholen, in oplossingen van urethanen kamfer, thymol, enz. steeds met gelijke snelheid. Dit zijn overigens vrij ruwe proeven.

WOSNESSENSKY [2]) ging na, hoe de bezinkingssnelheid gewijzigd wordt door toevoeging van verschillende electrolyten. Dit onderzoek is een van de stukken, die onder den gezamenlijken titel ,,Adhäsionskräfte in Lösungen'' onder de auspiciën van SCHILOW werden gepubliceerd, en die in het teeken staan van de theorie der ,,Anti und Kovalente Reihen''.

Hetzelfde geldt voor een onderzoek van SCHILOW en LIDIE LEPIN [3]). Deze onderzochten de vlokking van door NaOH gestabiliseerde koolsuspensies.

Overigens zijn het niet de suspensies, die men door oplading kan maken, welke de aandacht getrokken hebben, maar het proces der peptisatie zelf.

### *b. Peptisatie.*

FREUNDLICH.

De peptisatie van kool door loog werd ontdekt door FREUNDLICH bij zijn groot adsorptieonderzoek [4]). Hij vermeldt dit aldus : ,,Es zeigte sich, dass das OH-Ion eine eigentümliche Rolle hier, wie bei vielen andern Oberflächenerscheinungen, spielt. Dies äussert sich zu-

[1]) P. RONA en P. GYÖRGY, Biochem. Z. **105**, 133 (1920).
[2]) SERG. WOSNESSENSKY, Kolloid.-Z. **31**, 333 (1922).
[3]) N. SCHILOW en LIDIE LEPIN, Z. Physik. Chem. **94**, 25 (1920).
[4]) H. FREUNDLICH, Z. physik. Chem. **57**, 385 (1907).

nächst darin, dass, während die Kohle sich sonst innerhalb einiger Stunden, bzw. Tagen absetzt, sie in Lösungen von Methylamin, Dipropylamin, Trimethylamin, Pyridin und Codein bis zu vier und mehr Wochen in Suspension bleibt. An einer späteren Stelle wird auf diese Erscheinungen näher eingegangen werden, und zwar wird sich zeigen, dass man es sicher wieder mit Wirkungen der Oberflächen-elektrizität zu tun hat''. Later zegt hij : ,,Die Kohlesuspensionen, die man durch kleine OH-Konzentrationen erhält, werden wie andere Suspensionen durch Electrolyten gefällt, und zwar auch nach denselben Gesetzmässigkeiten (vorherrschen der Wertigkeit des Kations), soweit qualitative Versuche es lehren konnten. Da konzentrierte OH-Ionlösungen diese Electrolytwirkungen ausüben mussten, reines Wasser andrerseits nicht suspendierend wirkt, war ein Maximum des OH-Ioneneinflusses vorauszusehen, der auch vorhanden war.''

Hij vergelijkt dit met andere verschijnselen, waarbij een [OH]-optimum optreedt, zooals de emulgeerende werking van loog op oliezuurhoudende emulsies, de $H_2O_2$ ontleding door fermenten en door de metaalsolen volgens BREDIG. Men bemerkt hier duidelijk, dat in 1906 de kolloidchemische theorie pas in wording was, en al zegt FREUNDLICH uitdrukkelijk, dat ,,die primäre Ursache des suspendiert Bleibens wohl eine elektrische ist'', over de juiste toedracht is hij geenszins helder en hij ziet verband tusschen de electrische invloeden en langzaam verloopende reacties (wellicht met zuurstof) en een daarmee gepaard gaande verlaging der oppervlaktespanning. Daardoor verwonderde hem de ,,überraschende Tatsache'', dat ook pikrinezuur peptisatie en optimum vertoonde. Hier dacht hij voor een verklaring aan de complexen, die pikrinezuur vormt met hoogmoleculaire, aromatische koolwaterstoffen.

Nog minder bevredigend is het echter, wanneer in het volgende jaar WHITNEY en STRAW [1]) de oorzaak van de

[1]) W. R. WHITNEY en A. STRAW, J. Am. Chem. Soc. **29**, 325 (1907).

loogpeptisatie bij roet (en verschillende andere stoffen) alleen zien in veranderingen in de oppervlaktespanning, waarbij als steun worden aangevoerd de proeven van BLISS, die bij verdunde KOH oplossingen een maximum vond in den afstand van de Newtonsche ringen.

In 1908 konden LOTTERMOSER en BÖTTCHER [1]) aantoonen, dat chemismen geen rol speelden bij de peptisatie en dat het verschijnsel analoog was aan de stabiliseering van leemsuspensies door alkali.

Bij een vergelijkend onderzoek van adsorptiekolen merken KRUYT en VAN DUIN [2]) terloops een verschil op tusschen de kool van MERCK en de Norit in hun gedrag t.a.v. loog: ,,avec le charbon de sang on obtient une suspension qui après une centrifugation de $^1/_2$ h. à raison de 2.000 t.p.m. n'est pas encore claire, tandis que la Norite donne une suspension qui se précipite rapidement même sans centrifugation''. Zij meenen tevens uit het uiterlijk en de eigenschappen der tweede koolsoort te kunnen opmaken, dat deze bij de fabricage te hoog verhit was geweest. Het zou mogelijk kunnen zijn, dat de tegenstelling tusschen de beide preparaten daardoor veroorzaakt werd, dat de eene negatief, de andere positief geladen was.

Latere onderzoekingen, ten deele reeds boven vermeld, brachten noch experimenteel, noch theoretisch iets nieuws. WOSNESSENSKY vond, dat in 't algemeen bij negatieve suspensies alkali in kleine concentratie stabiliseerend werkt; zoo had bij kool in water een bepaalde sedimentatie plaats in 93 minuten, maar in 1 m.mol NaOH in 9 uur.

WO. OSTWALD.

WO. OSTWALD heeft met STEINBACH en KÖHLER [3]) eenige proeven genomen over de loogpeptisatie van kool in verband met zijn ,,Bodenkörperregel''.

[1]) N. LOTTERMOSER in ABEGG Anorg. Chemie III, 2, 277 (1909). De origineele publicaties hebben wij niet kunnen raadplegen.

[2]) H. R. KRUYT en C. F. VAN DUIN, Rec. Trav. Chem. **39**, 679 (1920).

[3]) WO. OSTWALD, W. STEINBACH en R. KÖHLER, Uber die Bodenkörperregel bei der Enstehung Grobdisperser Systeme. Kolloid Z. **43**, 215 (1927).

De Bodenkörperregel komt hierop neer: bij de meeste oplossingen is de oplosbaarheid onafhankelijk van de hoeveelheid Bodenkörper, bij een bepaalde groep echter, de kolloide oplossingen, vindt men, dat de hoeveelheid, die in oplossing gaat, wel afhankelijk is van de hoeveelheid achterblijvende vaste stof. „Im Gegensatz zur normalen Löslichkeit molekular dispers gelöster Stoffe ist die kolloide Löslichkeit oder Peptisierbarkeit nicht unabhängig von der Menge des Bodenkörpers''. Met een reeks van medewerkers heeft OSTWALD zich bezig gehouden met de toetsing van deze Bodenkörperregel [1]). Steeds vonden zij bevestiging ervan: VON BUZAGH bij de hoogere vetzuren en bij caseine in alkalioplossingen, bij congoblauw e.d. in zoutzuur, bij ferrihydroxyd in zoutzuur of in $FeCl_3$-oplossing, VON NEUENSTEIN bij cellulosederivaten in organische oplosmiddelen, RÖDIGER bij humuszuur in NaOH, KÖHLER bij gelatine, STEINBACH en KÖHLER voor emulsies en koolsuspensies. Tenslotte heeft Ostwald de resultaten samengevat in een verhandeling: „Zur Theorie der Bodenkörperregel".

Wij houden de opstelling van het „Bodenkörpergesetz'' voor een misgreep: voor zoover het niet vanzelfsprekend is, maakt het de zaken onnoodig ingewikkeld. Wij zeggen: „vanzelfsprekend'', — immers wanneer wij bijv. bij 100 cc. $^1/_{10}$ normaal NaOH een telkens toenemende hoeveelheid oliezuur voegen, dan komt dit daarop neer, dat per gewichtseenheid adsorbens een afnemende hoeveelheid NaOH vrij blijft. Dat nu de hoeveelheid Bodenkörper, die gepeptiseerd wordt, afhankelijk is van de hoeveelheid beschikbaren peptisator en dat daarbij ook vaak een optimum concentratie optreedt (omdat in hoogere concentraties de peptisator vlokkend gaat werken) is oude wijsheid in de kolloidchemie. Bij onderzoekingen hierover, zooals die van ZSIGMONDY c.s. over de peptisatie van $SnO_2$ door NaOH, heeft men natuurlijk altijd de hoeveelheid te peptiseeren stof constant gehouden. Bij OSTWALD komt het in verschillende van de genoemde

[1]) Kolloid Z. **41**, 163, 169, 183, **43**, 215, 227, 233, 241 (1927).

gevallen op hetzelfde neer, behalve dat hij de zaak compliceert door die concentratieverandering van den peptisator te doen ontstaan door variatie van de hoeveelheid toegevoegde Bodenkörper. Hierdoor wordt onnoodig een nieuwe variabele ingevoerd.

De peptisatie van bloedkool door loog geeft een duidelijk voorbeeld van het gevaarlijke hiervan. OSTWALD schudt toenemende hoeveelheden kool in cylinders met een gelijke hoeveelheid loog. Hij krijgt dan na eenigen tijd het gewone beeld: de eerste cylinders zijn helder, dan treedt toenemende zwartheid op, de laatste zijn weer helder. Nu geeft hij hiervoor de voor de hand liggende verklaring, dat bij de toenemende adsorptie de loogconcentratie door een optimum heengaat. Maar, wanneer men deze proef doet zonder eenige toevoeging van NaOH — dus alleen oploopende hoeveelheden bloedkool met water schudt — krijgt men hetzelfde effect, zij het ook niet zoo geprononceerd en duurzaam. De verklaring hiervan is als volgt. In het middengedeelte van de reeks heeft de kool een zekere stabiliteit, na een zekeren tijd zullen de cylinders nog zwart zijn. Links daarvan, naar de kleinere koolhoeveelheden, zal de stabiliteit niet zooveel veranderen, maar de cylinders zullen steeds minder kool in suspensie bevatten, steeds lichter van tint worden, eenvoudig omdat er minder kleine deeltjes aanwezig zijn (men denke aan het grensgeval, dat de hoeveelheid kool 0 is). Naar den anderen kant echter wordt met toenemende hoeveelheid kool de concentratie van de oplosbare verontreinigingen van de kool grooter. In het geval der C.M.N. bijv. zal er steeds meer $CaSO_4$ in de oplossing komen. Daardoor zal de vlokking sterker worden, zoodat naar den kant van de groote koolhoeveelheden snellere bezinking optreedt, en de cylinders eerder helder zullen zijn, dan in het midden.

Wij meenen te mogen concludeeren, dat er aan een zuiver phaenomenologische samenvatting als de ,,Bodenkörperregel" geen behoefte meer bestaat en dat zij zeker als zoodanig niet bevorderend is voor een dieper indringen in de eigenaardigheden der verschillende systemen. De

beste illustratie hiervan is, dat OSTWALD de kwestie der koolpeptisatie door loog niets verder gebracht heeft.

Van de overige electrolyten heeft volgens MORAWITZ [1]) barnsteenzuur een vertragende werking op het bezinken van koolsuspensies. GENGOU [2]) vond peptisatie door citraat-ion. FREUNDLICH [2]) merkt hierbij op, dat bij dergelijke organische ionen de mate van adsorptie en de peptiseerende werking geenszins altijd parallel gaan en brengt dit in verband met de z.g. „elektrotonische Wirkung'' [3]) met welk begrip hij op niet zeer duidelijke wijze iets bedoelt, dat men de LANGMUIR-HARKINS-orientatie aan grensvlakken samenhangt. Ook stoffen als gelatine, zeep, tannine hebben peptiseerenden invloed, zooals eenige qualitatieve proeven ons bevestigden. De peptiseerende invloed van zeepoplossing op roet blijkt o.a. uit de bekende proeven van SPRING[4]). De peptisatie door tannine werd door ACHESON [5]) gebruikt voor de bereiding van zijn smeermiddelen Aqua-dag en Oil-dag (deflocculated Acheson graphite). Wij komen hiermee tot de meer gecompliceerde systemen van technisch belang, waartoe ook drukinkt, O.I.-inkt, e.d. behooren.

Het zou belangwekkend zijn, na te gaan, waarop de werking van bijv. het tannine berust, in verband met het resultaat van FREUNDLICH en MITSUKURI [6]), die vonden dat nachtblauw solen gestabiliseerd worden door tannine, zonder dat dit in een verhooging der kataforesesnelheid tot uiting komt.

### *c. Kataforese.*

Bij de peptisatie met NaOH echter mocht men wel verwachten, dat oplading de eenige oorzaak was. Zelfs

[1]) H. MORAWITZ, Kolloid. Beih. **1**, 308, 1910.

[2]) Gecit. bij H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3e dr., p. 652.

[3]) loc. cit. p. 401.

[4]) ibd. p. 827.

[5]) o. a. ACHESON, J. Frankl. Inst. **164**, 375 (1907), J. Soc. Chem. Ind. **30**, 1426 (1911).

[6]) H. FREUNDLICH en U. MITSUKURI, Kolloid Z. **39**, 125 (1926).

bij het weinige werk, dat over koolsuspensies werd gedaan is het toch verwonderlijk, dat dit niet eens geverifieerd werd. Uitgebreide kataforesemetingen werden gedaan door STEPHANIE GOLDBERG [1]), en door AGNES IWANITZKAJA en M. PROSKURNIN [2]), maar de eerste werkte met het sol van SABBATANI, de laatsten vermoedelijk ook (zij zwijgen omtrent de bereiding van hun ,,Kohlenstoffhydrosol''), zoodat deze onderzoekingen buiten ons kader vallen.

Met suspensies van handelsadsorptiekool is makroskopische kataforese nauwelijks mogelijk wegens de geringe stabiliteit. Voor mikroskopische kataforese blijven er altijd wel voldoende fijne deeltjes lang genoeg zweven. Hierover vonden wij slechts een tweetal onderzoekingen.

De ,,mikroskopische Überführungsmethode'' waarmee VON SZENT-GYÖRGYI [3]) de lading van Carbo sang. (en van aan deze geadsorbeerde eiwitten) trachtte te bepalen, geeft — en wij herinneren hier aan wat wij eerder zeiden van de mikroskopische kataforese [4]) — wel het toonbeeld van een constructie van een cuvet, waarbij elk spoor van een theoretische basis ontbreekt. ,,Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde zwischen Deckglass und Objektträger (dus zonder gefixeerde tusschenruimte) im Mikroskop .... eingestellt, sodann wurde von den seitwärts gerichteten Ecken des quer aufgelegten Deckglases rechts und links schmale Flüssigkeitsbrücken von verflüssigstem, durch 10 % NaCl leitend gemachten, Agar gezogen. An diese Agarbrückchen wurden nun 0,5—1 cM. weit vom Deckglas die unpolarisierbaren Elektroden aufgelegt und der 110 Volt Gleichstrom wurde bei gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung der Wanderungsgeschwindigkeit wiederholt geöffnet und geschlossen''.

FROMAGEOT [5]) deed metingen met de cuvet van VAN DER GRINTEN aan een door URBAIN bereide kool ,,de fabrica-

---

[1]) STEPHANIE GOLDBERG, Kolloid Z. **30**, 230 (1922).
[2]) AGNES IWANITZKAJA en M. PROSKURNIN, ibd. **39**, 15 (1926).
[3]) VON SZENT-GYÖRGYI, Bioch. Z. **110**, 116 (1920).
[4]) cf. blz. 10 e.v.
[5]) CL. FROMAGEOT, Compt. rend. **179**, 1404 (1924).

tion spéciale, rélativement très pure'' en wel ging hij den invloed na van de toevoeging van een reeks van organische zuren en hun zouten. Tevoren had hij de adsorptie bepaald [1]) en doorgaans veel sterkere adsorptie van het zuur gevonden dan van het zout, dat herhaaldelijk in 't geheel niet geadsorbeerd werd.

Zijn kataforesemetingen geven als resultaat: de snelheid is alleen afhankelijk van de H-ionenconcentratie in het milieu, niet van het anion, noch van de adsorptie van het zuur; daardoor hebben ook de zouten, geadsorbeerd of niet, geen invloed op de kataforesesnelheid. Dit brengt hem tot de opvatting, dat de geadsorbeerde moleculen direct aan het oppervlak gebonden worden door electrostatische krachten ,,les molécules non-dissociées possédant une polarité électrique (dipôles)'', maar niet door een ,,mécanisme de couche double''. De snelheid in water was 5,2 $\mu$; dit komt ongeveer overeen met wat wij met dezelfde cuvet vonden voor niet gezuiverde C.M.N., (de aschvrije kool gaf ons 8—10 $\mu$). Het materiaal van FROMAGEOT is zeer beknopt en hij onderzocht van elke stof slechts één concentratie.

Tegen dit onderzoek met zijn interessante theoretische conclusie moeten helaas een tweetal bedenkingen worden geopperd. In de eerste plaats wordt het door het object zelf gereduceerd tot een bijzonder en niet zeer gedefinieerd geval, maar vooral moeten wij het afwijzen om onze bezwaren tegen de gebruikte cuvet.

## 2. DE LADING DER KOOLSTOF.

Intusschen heeft men zich, buiten suspensie en kataforese om, toch herhaaldelijk bezig gehouden met de vraag naar de capillair-electrische lading van de koolstof. Het gedrag van de kool is van groot belang geweest voor PERRIN [2]) in zijn bekende onderzoekingen van 1903 over

[1]) ibd. p. 972.

[2]) JEAN PERRIN, J. Chim. phys. **2**, 601.

de electro-endosmose, aangezien dit gedrag hem er toe bracht aan zuur en alkali een zeer grooten invloed op de lading toe te kennen. Kool was nl. het eerste object, waarmede hij zijn onderzoekingen begon en deze toonde dadelijk een onregelmatigheid. Twee diaphragma's van kool „obtenues toutes deux en calcinant du coke de pétrole, puis en pulvérisant et tamisant, se trouvèrent donner, malgré cette communauté d'origine, des osmoses en sens divers avec la même eau distillée''. Had wellicht het eene preparaat eenige onzuiverheid opgenomen uit de lucht van het laboratorium? Uit te maken wat dit geweest was „cela aurait pu être difficile, mais heureusement je me rappellai une observation de HARDY'', dat nl. gedenatureerd eiwit, al naar het milieu zuur of alkalisch was, van teeken van lading veranderde. „La généralité d'une pareille action était évidemment problématique''. Toch scheen hem dit de sleutel voor het gedrag van de kool: „dans l'eau faiblement acide le charbon se charge positivement, dans l'eau faiblement alcaline il se charge négativement'', een indicator, zoo merkt Perrin op, gevoeliger dan lakmoes. Maar waar het zoo lastig bleek kool zuiver te maken, stapte hij er spoedig van af om tot $CrCl_3$ en andere stoffen over te gaan.

Vond PERRIN dus omlading van de kool door zeer kleine concentraties van $H^+$ en $OH^-$, BETHE en TOROPOFF [1]) kwamen bij hun onderzoekingen „Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen'' tot een ander resultaat. Zij maakten niet zoo zeer gebruik van de electrosmotische waterverplaatsing als wel van de concentratieveranderingen, die er aan weerszijden van het diaphragma moeten optreden tengevolge van de verschuiving van het beweeglijke deel der dubbellaag. Het is waarschijnlijk, dat deze methode theoretisch zuiverder is dan die, waarbij men de waterverplaatsing meet, maar zij is dan ook zeer veel omslachtiger. Als kooldiaphragma gebruikten zij ca. 1 mm.

[1]) A. BETHE en TH. TOROPOFF, Z. Physik. Chem. **88**, 686 (1914), **89**, 597 (1915).

dikke plaatjes van goed gewasschen boogspitskool, en vonden hiermede steeds een negatieve lading, die door zuur alleen verminderde, niet positief werd. Deze kool zal ongetwijfeld heel wat minerale verontreinigingen bevat hebben.

MICHAELIS.

De volgende onderzoeker, die electrosmotisch de lading van kool bepaalde, was GYEMANT [1]). Deze publicatie behoort tot de uitgebreide en belangrijke reeks van onderzoekingen over de kool, die zijn verricht door of onder invloed van MICHAELIS.

Aan 't begin van deze reeks vinden wij in 1911 het onderzoek van MICHAELIS en LACHS [2]) over electrolytadsorptie aan kool. Door FREUNDLICH's werk was men tot de onderscheiding gekomen van een apolaire „GIBBSsche'' adsorptie van niet-electrolyten en een „electrische'' adsorptie van electrolyten, van groot belang voor de kolloid-chemische verschijnselen. MICHAELIS en LACHS sloten zich hierbij aan. Zij vonden, dat uit neutrale oplossing van KCl, het $Cl^-$ sterk werd geadsorbeerd, het $K^+$ in 't geheel niet. Een hydrolytische splitsing trad wel eenigszins op, maar niet zoo sterk als te verwachten was. Zij vermeldden voorts als bekend, dat kool (grafiet) tegen zuiver water een negatieve lading heeft door preferente adsorptie van $OH^-$- boven $H^+$-ionen.

Hun bevinding over de adsorptie van KCl werd in 1913 door KRUYT en VAN DUIN [3]) bestreden. Dezen, die met grootere hoeveelheden kool en daardoor veel nauwkeuriger werkten, vonden 1e een veel geringere adsorptie van $Cl^-$, 2e een bijna equivalente van $K^+$ ion, en eveneens in tegenspraak met MICHAELIS en LACHS, dat er toch eenige zij het geringe, beinvloeding is van de adsorptie van electrolyten door niet-electrolyten.

---

[1]) A. GYEMANT, Kolloid Z. **28**, 103 (1921).

[2]) L. MICHAELIS en H. LACHS, Z. Elektrochem. **17**, 1, 917 (1911).

[3]) H. R. KRUYT en C. F. VAN DUIN, Koll. Beih. **5**, 269.

Toen MICHAELIS, in samenwerking met RONA [1]), op het onderwerp terug kwam, moest hij de juistheid van dit laatste erkennen, en ook wat betreft de hydrolytische adsorptie moest hij het vroegere onderzoek desavoueeren. In deze veel geciteerde verhandeling van 1919 geven de schrijvers verslag van een uitgebreid onderzoek over adsorptie van zouten aan „MERCKsche Tierkohle für medizinische Zwecke von grösster Reinheit''. De adsorptie is nu strikt equivalent (een enkele geringe afwijking wordt op secundaire oorzaken terug gebracht). Bij variatie van één ion treedt in de mate van adsorptie de volgorde der lyotrope reeks op.

In een volgende studie toonen RONA en MICHAELIS [2]) aan, dat ook basische en zure kleurstoffen equivalent geadsorbeerd worden en zij komen hier tot de volgende speculatie: „Der Kohlenstoff ist der elektroneutralste Körper den es gibt. Der Kohlenstoff steht ganz zentral in der ersten Reihe des periodischen Systems der Elemente. Er verbindet sich, wie kein anderes Element ohne auffällige Bevorzugung ebenso gern mit Atomen von elektropositivem wie elektronegativem Charakter. So adsorbiert auch der Kohlenstoff mit gleicher Leichtigkeit positive wie negative Ionen. Es ist höchstwahrscheinlich, dass der Kohlenstoff gegen Wasser überhaupt kein bestimmtes elektrisches Potential besitzt, sondern dass sein Potential immer nur durch die Adsorbtion von Ionen-bildern vorgeschrieben wird, und daher ein „Adsorbtionspotential'' ist. Der Kohlenstoff selber hat niemals die Tendenz Ionen zu bilden. Es dürfte kaum ein zweites Element geben von dem man dies mit solcher Bestimmtheit aussagen kann."

In een afzonderlijk onderzoek [3]) toonen zij aan, met behulp van een ingenieus bedachte methode, dat $H^+$ en $OH^-$-ionen door kool in gelijke mate worden geadsorbeerd. Zij hadden bij hun eerste proeven gevonden, dat onder de

[1]) L. MICHAELIS en P. RONA, Biochem. Z. **94**, 240 (1919).
[2]) Biochem. Z. **97**, 85, (1919).
[3]) Biochem. Z. **97**, 108 (1919).

gewone anorganische ionen $H^+$ en $OH^-$ het sterkst geadsorbeerd worden. Deze moeten nu in zuren en basen het bijbehoorende an- resp. kation, dat minder adsorbeerbaar is, a. h. w. meesleepen en omgekeerd werkt dit weer de adsorptie tegen, zoodat een in het midden liggende eindtoestand ontstaat. Door toevoegen van een zout met hetzelfde ion kan men maken, dat dit meesleepen ,,kräftefrei'' wordt, zoodat de volle adsorbeerbaarheid van het OH- of H-ion tot haar recht kan komen. En het blijkt nu, dat terwijl op zichzelf de zuren veel sterker worden geadsorbeerd dan de basen, door toevoegen van een zout met gelijk ion zuren en basen tot een gelijke grenswaarde van adsorptie naderen. Daaruit volgt: ,,H und OH Ionen werden demnach von der Kohle gleich stark adsorbiert. Abgesehen von der allgemeinen Bedeutung dieser Tatsache, würde sich ergeben, dass die Kohle von reinem Wasser nicht aufgeladen werden kann. Hiermit dürfte die Schwierigkeit kataphoretischer Versuche von Kohle in Wasser zusammenhängen'' en bij dit laatste als noot: ,,Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. FREUNDLICH.''

GYEMANT.

De reeds vermelde verhandeling van GYEMANT [1]) geeft tevens een goed overzicht van de kolloidchemische opvattingen der school van MICHAELIS, opvattingen die, zooals bekend is, in hooge mate beinvloed zijn door en gericht naar de studie der eiwitten. Wat in 't bijzonder de kool betreft komt men ongeveer tot dit beeld: men heeft hier een electrisch indifferente stof (in tegenstelling met ,,elektrolytartige'' kolloiden als kiezelzuur, $Fe_2O_3$ etc.). De lading komt tot stand door preferente ionenadsorptie, en wel kunnen kationen en anionen beide geadsorbeerd worden, waarbij wordt herinnerd aan de theorie van RUTHERFORD—BOHR, volgens welke elk atoom positieve en negatieve attractie-centra bevat. De kool is dus te beschouwen als een in water onoplosbare ,,ampho-

[1]) loc. cit. pag. 33.

lyt'' zooals een aminozuur van zeer hoog moleculair gewicht ook zou zijn.

Bij de proeven blijkt dan ook dat kool door zuur en base omlaadbaar is. GYEMANT werkte met een door hem verbeterde electrosmose-methodiek en (behalve met allerlei andere stoffen) met ,,KAHLBAUM's gereinigter Blutkohle''. Deze heeft een ,,iso-electrisch punt'', dat met HCl bij $P_H$ 4.2, met $H_2SO_4$ bij 3.4 ligt; d. w. z. van hieruit is naar den alkalischen kant de kool negatief, naar den zuren kant positief geladen. De oorzaak van de verschillende ligging van het iso-electrische punt met HCl en met $H_2SO_4$ ,,liegt wahrscheinlich darin, dass auch die Anionen in der Aufladung mitbeteiligt sind und dass $SO_4^{--}$ stärker negativ ladet als $Cl^-$ und daher zur Entladung eine höhere $[H^+]$ fordert.''

UMETSU.

Het eerste deel van het onderzoek van KOJIRO UMETSU[1]) ,,Beiträge zur Elektroendosmose durch Kohlefilter'' komt neer op een uitbreiding van dezen laatsten gedachtengang. Volgens RONA en MICHAELIS bestaat er een maximum bedrag voor de adsorptie van het H-ion (wanneer men nl. het anion ,,kräftefrei'' laat meegaan). Vindt men nu een zuur, dat nog sterker geadsorbeerd wordt dan met dit maximum overeenkomt, dan moet de reden daarvan zijn, dat omgekeerd het H-ion wordt meegesleept door een zeer sterk adsorbeerbaar anion. De electrische dubbellaag zal in zulk een geval het anion aan den binnenkant, het H-ion aan den buitenkant hebben en een dergelijk zuur zal dus nooit een positieve lading aan de kool kunnen geven. Zulk een geval vond nu UMETSU gerealiseerd bij het sulfosalicylzuur. Dit sterk gedissocieerde tweebasische zuur heeft een adsorbeerbaarheid die grooter is dan de maximale adsorptie van de anorganische zuren. Bloedkool, die tegenover zoutzuur een iso-electrisch punt van $P_H$ 3.0 had, kon door sulfosalicylzuur nimmer

[1]) KOJIRO UMETSU, Biochem. Z. **135**, 442 (1923).

positief worden omgeladen, alleen verminderde met dalende $P_H$ de negatieve lading.

Een tweede kwestie, die UMETSU behandelt is de tegenstrijdigheid tusschen het resultaat van PERRIN, GYEMANT en hemzelf, die omlaadbaarheid door anorganisch zuur en base constateerden en van BETHE en TOROPOFF, die geen omlading door HCl vonden. Nu hadden hij en GYEMANT carbo sang. gebruikt, BETHE en TOROPOFF echter retortenkool. Was de tegenstrijdigheid wellicht een gevolg van dit verschil in preparaat? Inderdaad bleek dit het geval te zijn: een door verkoling van suiker bereid preparaat bleek evenals BETHE's kool steeds negatief, niet omlaadbaar door zuur. Naar het taalgebruik van MICHAELIS onderscheidt hij nu „ampholytoide'' en „acidoide'' koolsoorten. Mogelijk is dit, meent hij, een kwestie van roosterstructuur, waarbij hij eenigszins transcendente voorstellingen heeft: „Die beim Verbrennen von Zucker entstehenden Säuren prägen vielleicht der aus ihnen durch weitere Erhitzung entstehenden Kohle den Acidoid-Charakter auf; und die aus dem eiweisshaltigen Blut entstandene Kohle spiegelt den amphoteren Charakter der Eiweisskörper wieder, obwohl kein N in ihr mehr nachweisbar ist''. Het adsorptievermogen der beide koolsoorten sluit hierbij aan: t.o.v. capillair-actieve niet-electrolyten gedragen zij zich principieel gelijk, maar geheel verschillend t.o.v. electrolyten. De bloedkool adsorbeert zure en basische kleurstoffen beide, de suikerkool uitsluitend de basische.

Wij hebben reeds eerder vermeld, dat wij bezwaren hadden tegen de door UMETSU (en later door OGAWA) gebruikte methodiek. Deze bezwaren gelden minder de bijzondere apparatuur, die UMETSU gebruikte, dan wel de methode der electro-endosmose in 't algemeen.

Evenals bij de makroskopische en bij de mikroskopische kataforese heeft men zich bij de electrosmose doorgaans tevreden gesteld met meetresultaten zonder zich rekenschap te geven van hun theoretische juistheid. Wij herinneren er aan hoe nog in 1925 bij makrokataforeti-

sche metingen van FREUNDLICH de resultaten onjuist gemaakt werden door een technische fout.[1]) Onze eigen ervaringen betreffende de mikrokataforese spreken voor zich.

UMETSU is zich intusschen wel degelijk bewust van de bezwaren tegen zijn methodiek. In aansluiting aan BETHE en TOROPOFF [2]) maakt hij er attent op, dat de waterverplaatsing quantitatief bepaald wordt door de hydratatie der ionen van de beweeglijke laag. Hij wil daarom de methode alleen toegepast zien als nul-methode, om het isoelectrische punt te bepalen. Maar ook qualitatief, wat betreft de richting der waterverplaatsing, zijn, zoo merkt UMETSU op, fouten mogelijk door verschillen in de hydratatie van de ionen in de oplossing, die in de vrije ruimte der capillairen aan de geleiding meedoen. Dergelijke hydratatieverschillen moeten een asymmetrische waterverplaatsing geven. Deze uit zich bijv. bij de electrolyse in aanwezigheid van rietsuiker door een concentratieverandering[3]) en moet bij aanwezigheid van een diaphragma tot een ,,quasi-electrosmotisch'' hydrostatisch drukverschil aanleiding geven. UMETSU komt weliswaar tot de conclusie, dat dit effect in zijn geval te verwaarloozen is, op grond van het feit, dat het isoelectrische punt van de kool met HCl alleen en met HCl in aanwezigheid van een overmaat KCl in beide gevallen bij $P_H$ 3.0 lag. Ons lijkt dit eerder bedenkelijk, daar het toch niet aan te nemen is, dat het KCl geheel zonder invloed op de potentiaal zou zijn.

KEESER.

Chronologisch volgt nu een onderzoek van pharmakologischen kant, dat buiten deze reeks van MICHAELIS en zijn leerlingen staat. KEESER publiceerde in 1924 [4]) een aantal metingen aan verschillende koolpreparaten uit den handel

[1]) KRUYT, ROODVOETS en VAN DER WILLIGEN, Coll. Sympos. **4**, 304 (1926).
[2]) loc. cit. pag. 32.
[3]) LE BLANC, Lehrb. d. Electrochemie, 7e dr., p. 73.
[4]) E. KEESER, Biochem. Z. **144**, 536 (1924).

met de apparatuur van GYEMANT. Hij vindt evenals en onafhankelijk van UMETSU, dat er omlaadbare en niet-omlaadbare preparaten zijn. Sommige koolsoorten uit den handel zijn steeds negatief en niet omlaadbaar, zooals „Lindenkohle KAHLBAUM", andere hebben een iso-electrisch punt „Tierblutkohle MERCK" b.v. bij $P_H$ 4.0.

Deze $P_H$ heeft echter maar een heel betrekkelijke waarde, want KEESER vond — en dit sluit goed aan bij wat wij zoo juist over de electrosmose opmerkten — dat er dadelijk na het inzetten van de proef, aan weerszijden van het diaphragma een, soms heel belangrijk verschil in $P_H$ optreedt. BETHE en TOROPOFF hadden dit verschijnsel al onder den naam van „Neutralitätsstörung" beschreven.

Ongeveer gelijktijdig met het onderzoek van UMETSU vallen de eerste publicaties van BARTELL en MILLER [1]) over de adsorptie aan aschvrije actieve suikerkool. In een in 1926 verschenen samenvattend overzicht vermeldt MICHAELIS [2]) deze onderzoekingen wel als zeer belangrijk, maar neemt ze overigens niet in zijn beschouwingen op.

OGAWA.

Intusschen was OGAWA bezig met zijn onderzoek[3]), waarbij hij ook de proeven van MILLER herhaalde. Over zijn resultaten betreffende de electrolytadsorptie spreken wij nog nader; die betreffende de lading der kool hebben wij al in ons eerste hoofdstuk vermeld: op grond van een zeer beperkt aantal bepalingen met de methodiek van UMETSU [4]) komt hij tot de conclusie, dat geactiveerde suikerkool in water positief is en door NaOH negatief wordt omgeladen, de niet geactiveerde ook in zuur milieu steeds negatief is. Er zou verband bestaan — zij het nog

[1]) F. E. BARTELL en E. J. MILLER, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1866 (1922), **45**, 1106 (1923), J. phys. Chem. **28**, 992 (1924).

[2]) L. MICHAELIS, The effects of ions in colloidal systems, Baltimore, 1926.

[3]) loc. cit. pag. 15.

[4]) loc. cit. pag. 36.

niet opgehelderd — tusschen deze feiten en het gedrag bij adsorptie van zuur en loog.

Wij zeggen hier feitelijk meer dan OGAWA zelf. Immers hij heeft noch strikt bewezen, noch met zooveel woorden beweerd, dat de ,,geactiveerde'' kool in water positieve lading had. Dit is zijn heele materiaal:

| Oplossing . . | n/50 HCl | n/500 HCl | n/50 KCl | n/500 NaOH | n/50 NaOH |
|---|---|---|---|---|---|
| Lading van de kool . . . . | + | + | + | ± | — |
| Snelheid van den meniscus | 0.0103 | 0.0088 | 0.0044 | 0.00025 | 0.0039 |

Het is merkwaardig, dat in dit reeksje een bepaling met aq. dest. ontbreekt, die er toch logisch in zou passen, maar dat inplaats daarvan een KCl oplossing genomen werd. Heeft hier de telkens in de school van MICHAELIS opduikende gedachte, dat kool in zuiver water geen bepaalde lading zou hebben, hem a priori van proeven weerhouden? Voor deze opvatting pleit, dat eveneens GYEMANT en UMETSU wel metingen gedaan hebben met verdunde oplossingen, maar niet met gedestilleerd water.

Wat OGAWA naar voren brengt is ook niet het merkwaardige feit van de positieve lading der kool, maar haar omlaadbaarheid door HCl. ,,Es gibt Kohlearten'' zegt hij in zijn samenvatting ,,welche durch HCl positiv geladen werden können (alle Hitze-aktivierten Kohlen) und andere, welche nicht positiv werden (normale Zuckerkohle).''

BARTELL en MILLER.

BARTELL en MILLER [1]) hebben, in aansluiting aan hun proeven over de adsorptie van electrolyten aan actieve aschvrije kool, een beeld ontworpen van den bouw der electrische dubbellaag van de kool. Door restvalenties en strooivelden kan, zoo zetten zij uiteen, het oppervlak van elke vaste stof ionen adsorbeeren. Sommige plaatsen in

[1]) F. E. BARTELL en E. J. MILLER, J. physic Chem. **28**, 992 (1924).

het oppervlak hebben preferentie voor anionen, andere voor kationen en tenslotte zijn er, die kationen en anionen gelijkelijk adsorbeeren, wat tot een adsorptie van bijv. water zou leiden. „We assume that the surface may not be neutral in contact with pure water but instead that the surface forces of the absorbent may be of such a nature as to bring about a tendency to share electrons such that either a preponderance of H or of OH ions may be held on the solid surface while the ion of opposite sign resides in the adjacent liquid layer." Wat de voorwaarden zullen zijn voor een voorkeur voor OH- of voor H-ionen, daarover laten zij zich niet nader uit.

Het OH-ion wordt gemakkelijk vervangen door andere anionen, het H-ion echter alleen door edeler kationen. Dit komt dus hierop neer, dat basen niet, maar zuren wel worden geadsorbeerd en dat uit de niet-edele metaalzouten hydrolytisch zuur wordt opgenomen. De adsorptie van electrolyten is dus in wezen een adsorptie door uitwisseling. Dit beeld van het kooloppervlak vertoont veel overeenkomst met de theorie van MICHAELIS-GYEMANT, en het levert, al is het wat algemeen gehouden, o.i. een goede werkhypothese.

In 1927 blijkt MILLER merkwaardigerwijze tot een geheel andere opvatting gekomen te zijn [1]). Waarschijnlijk is de reden hiervoor, dat hij het feit der zuuradsorptie door de kool niet kan vereenigen met zijn meening, blijkbaar uit de literatuur verkregen, dat de kool negatief geladen is. Hij komt nu tot den uitweg, dat de zuren als moleculen en volgens het theorema van GIBBS worden geadsorbeerd. „It seems certain that the adsorbed acids are in an undissociated state. This non-dissociation may explain the fact, that acids do not reverse, but only decrease the negative charge on charcoal in cataphoresis and electro-endosmosis experiments. The non-dissociation of adsorbed electrolytes on charcoal is of critical importance for theories of electro-kinetic potential."

[1]) E. J. MILLER, Coll. Symp. **5**, 55 (1928).

Ook SCHILOW [1]) komt in moeilijkheden doordat hij de uitsluitend zuur adsorbeerende kool van MILLER als negatief geladen aanneemt. Hij redt er zich weer op andere wijze uit, door er namelijk op te wijzen, dat wel meer een negatieve wand eerst negatieve ionen opneemt, waarbij hij zich in 't bijzonder beroept op KRUYT's ervaringen bij de stroomingspotentialen, en hij geeft een uitvoerige discussie van zijn oplossing van het dilemma, dat in werkelijkheid geheel irreëel is, omdat deze kool positieve lading heeft.

Er is nog een eenigszins op zichzelf staand type van onderzoekingen, die met de lading van de kool in verband staan. Het zijn onderzoekingen van biologen of pharmakologen en zij betreffen den invloed van kool op de $P_H$.

Op grond van de opvatting van MICHAELIS, dat $H^+$ en $OH^-$-ion in gelijke mate adsorbeerbaar zijn, meende men te mogen concludeeren tot een neutraliseerende werking van kool op zure of alkalische physiologische vloeistoffen. Dit is volgens BOHN [2]) aanleiding geworden tot ,,mancherlei kritiklosen Anwendung der Kohle bei biologischen Arbeiten''.

Verder heeft men gemeend het ,,iso-electrische punt'' van kool te kunnen bepalen volgens de methode die door MICHAELIS hiertoe voor de eiwitten werd gebruikt. Deze methode berust hierop, dat, wanneer men de betreffende stof in een reeks van bufferoplossingen brengt, de $P_H$ alleen dan onveranderd blijft, wanneer zij gelijk is aan die van het iso-electrische punt van de stof zelf.

Wij willen de onderzoekingen van LÖFFLER en SPIRO[3]), SILBERSTEIN [4]), BOVIE [5]), KEESER [6]), KROETZ [7]), BOHN [8])

---

[1]) N. SCHILOW en K. TSCHMUTOW, Z. physik Chem. **133**, 188 (1928).

[2]) H. BOHN, Biochem. Z. **178**, 119 (1926).

[3]) W. LÖFFLER en K. SPIRO, Helv. Chim. Acta **2**, 417, 533 (1919).

[4]) AD. SILBERSTEIN Biochem. Z. **128**, 534 (1922).

[5]) gecit. bij E. J. MILLER en SELMA L. BANDEMER, J. physic. Chem. **32**, 829 (1928).

[6]) loc. cit. pag. 38.

[7]) CHR. KROETZ, Biochem. Z. **153**, 173 (1924).

[8]) H. BOHN, Biochem. Z. **178**, 119 (1926).

niet nader bespreken. De resultaten loopen zeer uiteen, en men vond een iso-electrische $P_H$ varieerende tusschen 4.8 en 7.6. De laatstgenoemde kwam tot de conclusie, dat de verontreinigingen van de kool van grooten invloed zijn.

Nog sterker werd dit naar voren gebracht door MILLER en BANDEMER. Zeer terecht leveren zij kritiek op deze geheele methode ter bepaling van het iso-electrische punt. Zij beroepen zich daarbij op de ervaring van KRUYT en TENDELOO, dat de ligging van het iso-electrische punt niet alleen wordt bepaald door de H- en OH-ionen, zoodat dus de andere ionen van de bufferoplossing moeten storen. Zij deden proeven met de actieve aschvrije suikerkool. Daar deze kool alleen zuren adsorbeert, werd de $P_H$ van de bufferoplossingen steeds in de alkalische richting verschoven. Zij meenen, dat hiermede de kwestie uitgemaakt is en dat de afwijkende resultaten der vroegere onderzoekers veroorzaakt werden door de aanwezigheid van zure verontreinigingen.

### 3. EENIGE NIEUWERE ONDERZOEKINGEN OVER DE ELECTROLYTADSORPTIE AAN KOOL.

In het vorige kwam de electrolytadsorptie al herhaaldelijk ter sprake, voor zoover de resultaten werden geinterpreteerd voor de lading van de kool.

Hieronder moge nog een kort overzicht volgen, in 't bijzonder van die nieuwere onderzoekingen, waarbij met aschvrije kool werd gewerkt. Bij alle oudere onderzoekingen, waarvan wij er enkele vermeld hebben, werd met handelskool gewerkt, die vaak 10 en meer percent asch bevatte. Men ziet hier in de uitkomsten de grootst mogelijke variatie, die zeker ook voor een deel aan dit aschgehalte moeten worden toegeschreven.

BARTELL en MILLER.

De aschvrije geactiveerde suikerkool werd door BARTELL

en MILLER [1]) het eerst in 1922 gebruikt. Zij activeerden de kool volgens de ervaringen bij de gasmaskerfabricage door partieele oxydatie bij hooge temperatuur (950—1000°). Hun reeds eerder vermelde conclusies zijn: van anorganische electrolyten worden alleen de zuren geadsorbeerd, de basen niet of zelfs negatief; uit zouten wordt het zuur hydrolytisch geadsorbeerd. Hiervan afwijkende resultaten zijn het gevolg er van, dat men geen zuivere kool heeft, maar kool, die door aschbestanddeelen of geadsorbeerd zuur is verontreinigd.

Wij willen hier nog een opmerking maken over hun methodiek. Zij doen hun adsorptiebepalingen als regel zoo, dat zij de electrolytoplossingen door de kool filtreeren en dan het filtraat, soms ook de kool, analyseeren. Bovendien onderzoeken zij meestal elke electrolyt maar in één concentratie. Zoo komt het, dat uit al hun materiaal maar een enkele adsorptie-isotherm is op te maken. Wij zouden het verkeerd achten, indien deze methodiek, zooals al in één geval gebeurde, verder zou doordringen, omdat wij voor een beter inzicht en voor vergelijking met andere gevallen een volledige adsorptie-isotherm niet kunnen missen.

KOLTHOFF [2]) was de eerste, die MILLER's werk aan een controle onderwierp. In 't begin verkreeg hij geheel andere resultaten dan deze en in zijn eerste publicatie kwam hij tot de conclusie: Een merkbare zgn. ,,hydrolytische adsorptie'' is niet waar te nemen.

OGAWA.

In het volgende jaar verscheen de eerste, reeds vermelde publicatie van OGAWA. [3]) Hij vond, dat de ruwe suikerkool zoowel NaOH als HCl adsorbeert en NaOH het sterkst. Hij bereidde deze kool aldus: ,,450 gr. reinster Saccharose (MERCK) wurden in offener Porzellanschale

[1]) loc. cit. pag. 39.
[2]) I. M. KOLTHOFF, Versl. Akad. Amst. **33**, 500 (1924).
[3]) loc. cit. pag. 15.

erhitzt, bis die Entwicklung von Dämpfen aufhörte. Dann wurde die Masse in einem bedeckten Porzellantiegel mit heisser Salzsäure ausgekocht, filtriert und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Ausbeute etwa 90 gr. Dieses Präparat werden wir als normale Zuckerkohle bezeichnen.''

Wij moeten hierbij de aanmerking maken, dat geadsorbeerd HCl, volgens MILLER, door uitwasschen tot de chloorreactie verdwenen is, slechts ten deele wordt verwijderd. Het is niet duidelijk, waarom hij de uit zoo zuivere suiker bereide kool nog eens met zuur gaat wasschen.

Door deze normale suikerkool geheel op de wijze van MILLER bij hooge temperatuur en geringe luchttoevoer te verhitten, krijgt hij zijn ,,geactiveerde'' kool, die wel HCl maar NaOH ,,praktisch gar nicht'' adsorbeert.

In een volgende publicatie gaat hij nader in op deze tegenstelling tusschen ,,normale'' en ,,hitze-aktivierte'' kool. Hij vindt nu, dat zij zich ook in hydrolytische adsorptie tegengesteld gedragen. Terwijl de geactiveerde kool, als bij MILLER, uit een NaCl oplossing HCl adsorbeert, adsorbeert omgekeerd de ,,normale'' suikerkool NaOH en laat de oplossing zuur achter. Bij MERCK's bloedkool vindt hij, evenals MICHAELIS en RONA, géén hydrolytische adsorptie. Nadat deze kool ,,stark aktiviert'' is, geeft zij belangrijke hoeveelheden alkali aan water af. OGAWA laat zich niet over de oorzaak hiervan uit. Deze ligt natuurlijk in het ontsluiten van de asch. Na grondig uitwasschen adsorbeert nu de bloedkool hydrolytisch zuur. De strekking hiervan is een rechtvaardiging van MICHAELIS en RONA, daar hieruit zou blijken, dat de tegenspraak van hun resultaten met die van MILLER niet ligt in het aschgehalte van de bloedkool, en dat door ,,energische Hitze-aktivierung'' de bloedkool dezelfde eigenschappen krijgt als de kool van MILLER. Hij verzuimt hierbij aan te toonen, dat zijn behandeling van de bloedkool het aschgehalte ongewijzigd heeft gelaten. Dit is zeker niet het geval, zoodat zijn stelling niet afdoende bewezen is. Zijn conclusie is: ,,Es hat somit den Anschein, dass bei

wirklich maximaler Aktivierung alle Kohlearten schliesslich die gleichen Eigenschaften annehmen, auch wenn sie im Zustand ungenügender Aktivierung sich verschieden verhalten.''

Over de lading van de kool spreekt hij in deze verhandeling niet. Wel doet hij eenige pogingen om te zien of er nog andere verschillen bestaan tusschen de ,,normale'' en de ,,geactiveerde'' kool. Elementair-analyse leverde niets op. Normale suikerkool bijv. gaf 95,2 % C, 0.7 % H en 4,1% O, de geactiveerde 95,4% C, 0.5% H en 4.1% O, waarbij hij nog opmerkt, dat een deel van de waterstof en de zuurstof waarschijnlijk komt van aan de kool geadsorbeerde waterdamp. Evenmin gaf RÖNTGEN-analyse eenig verschil tusschen de beide preparaten.

KOLTHOFF.

In zijn tweede publicatie komt KOLTHOFF [1]) in dezen tot essentieel dezelfde resultaten, aan de hand van een zeer uitvoerig materiaal. Hij echter ziet wel in, dat het verdwijnen van de loogadsorptie niet door een activeering wordt bewerkt, maar alleen door de hooge verhitting, dus ook geschiedt in een indifferent gas als stikstof of waterstof. Wanneer de kool niet voldoende verhit was (zooals ongetwijfeld bij zijn eerste onderzoek het geval was), adsorbeert zij loog. In zijn interpretatie staat hij meer aan den kant van MILLER in zooverre als hij het loogadsorbeerende product als onzuiver beschouwt door aanwezige organische zuren. ,,Es ist dabei auch möglich, dass die Kohle welche bei zu niedriger Temperatur aktiviert ist, zum Teil noch eine Kohlenhydratstruktur hat, und in dieser Hinsicht mit Substanzen wie Stärke und Cellulose vergleichbar ist, welche eine bevorzugte Adsorbtion für bestimmte Ionen zeigen. Die bei 900 bis 1000° aktivierte Kohle ist dagegen als reiner, elementarer Kohlenstoff zu betrachten, welche besonders darum so stark adsorbieren kann, weil sie eine so grosse Oberfläche hat.''

[1]) loc. cit. pag. 8.

PARKS en BARTLETT [1]) publiceerden in 1927 onderzoekingen over electrolytadsorptie aan suikerkool, in 't bijzonder van mengsels van twee electrolyten. Zij wederom vinden geen hydrolytische adsorptie van zouten. Het is waarschijnlijk, dat hetzij onvoldoende verhitting, hetzij een onwillekeurige oxydatie van de kool, die, zooals wij vonden weer loogadsorptie kan doen optreden, hiervan de oorzaak is. Uit hun publicatie is hierover niets met zekerheid te zeggen.

SCHILOW.

De laatste onderzoekingen over de electrolytadsorptie danken wij aan eenige Russische onderzoekers. Verschillende van de onderzoekingen van SCHILOW en zijn medewerkers hebben wij al vermeld[2]). Zij vormen tezamen een reeks, van tot nu ca. 15 verhandelingen onder den eigenaardigen titel: „Adhäsionskräfte in Lösungen''. In 't algemeen geeft dit werk herhaaldelijk aanleiding tot critiek. Dikwijls worden de experimenteele bijzonderheden te onvolledig meegedeeld en worden de gevonden feiten omwikkeld door theorieën, die o.i. als regel niet voldoende gefundeerd zijn. Een belangrijke rol spelen de z.g. „anti- en kovalente'' reeksen, waarvan feitelijk nimmer de feitelijke beteekenis duidelijk wordt gemaakt.

De suikerkool treedt in deze reeks voor 't eerst op in de reeds vermelde publicatie van 1928 van SCHILOW en TSCHMUTOW [3]). Evenals OGAWA reinigen zij de kool voor het gebruik nog door uitkoken met salpeterzuur, toch heeft deze een voor suikerkool zeer hoog aschgehalte, nl. ca. 0.2 %.

Deze onderzoekers geven de hydrolytische adsorptie van oplossingen van verschillende electrolyten in concentraties van 0.25 tot 20 millimol door $P_H$ meting met de waterstofelectrode. Nadere opgaven over de methodiek ontbreken, terwijl toch bekend is, dat er groote bezwaren

[1]) PARKS en BARTLETT, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1698 (1927).
[2]) loc. cit. pag. 24, 42.
[3]) loc. cit. pag. 42.

optreden bij $P_H$ meting in zulke verdunde, niet bufferende, oplossingen.

Hun resultaat komt nu hierop neer, dat er heel gemakkelijk storingen optreden door koolzuur. Alleen wanneer de kool geheel vrij is van koolzuur, vinden zij een duidelijke hydrolytische adsorptie. Bij aanwezigheid van $CO_2$ toont de potentiaal een sterk verloop, doordat het $CO_2$ bij de meting langzamerhand door den waterstofstroom wordt uitgedreven. Dit $CO_2$ kan uit de lucht of uit het water afkomstig zijn of ook kan het gevormd worden door een oxydatie van de kool zelf. Het blijkt buitengewoon hardnekkig gebonden te worden door de kool en is moeilijk te verwijderen. „Man muss die Kohle drei- bis viermal beim Hochvakuum und hoher Temperatur (850°) stossweise (bei plötzlichen Druckänderungen) mit Wasserstoff umspülen, im Wasserstoffstrome erkalten lassen und die Adsorbtionsversuche so bald wie möglich anstellen. Sonst zeigt das Verschieben des $P_H$ Wertes während der Messung, dass die $CO_2$-Schicht sich wieder auf der Kohle gebildet hatte. Es genügt einige Stunden die Kohle in einer geschlössenen Probierröhre bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren, um veränderliche Werte von $P_H$ wahrzunehmen. Bei Temperaturen über 300° genügt dafür eine viel kürzere Zeit, vermutlich wegen einer Oxydation der Kohle."

Men zou op het eerste gezicht kunnen meenen, dat zij hier de door ons gevonden oppervlakte-oxydatie van de kool hadden geantecipeerd. Wij willen er daarom ook hier op wijzen, dat het bij de door ons opgemerkte verschijnselen niet gaat om sterk gebonden $CO_2$. Want dan zou er tegenstelling moeten bestaan tusschen kool, die in $CO_2$ gegloeid werd en in $CO_2$ afkoelde (waarbij zij dus alle gelegenheid had tot adsorbeeren), en preparaten, die in vacuo of in $H_2$ waren gegloeid. Deze hadden juist dezelfde eigenschappen.

Het zwaartepunt van de verhandeling ligt weer in de theoretische beschouwingen, waar aansluiting wordt gezocht bij de anti- en kovalente reeksen en andere vroeger geuite theorieën. Met wat er uit de literatuur al bekend

was, wordt onvoldoende rekening gehouden. Ongetwijfeld toch speelt de door OGAWA en KOLTHOFF beschreven invloed van hooge verhitting hier een rol.

Een pas verschenen stuk van M. TSCHEPELEWETZKI [1]) maakt de zaak niet duidelijker.

FRUMKIN.

Zeer interessant zijn de onderzoekingen van FRUMKIN [2]) c.s. over de eigenschappen van Pt-houdende kool. FRUMKIN gaat uit van de stelling, dat, wanneer een vaste stof, die zich gedraagt als een waterstofelectrode, bij hoogen $H_2$-druk H-ionen in de oplossing uitzendt, dit bij een neutrale zoutoplossing neerkomt op een hydrolytische adsorptie van base. Omgekeerd zal bij lagen $H_2$-druk zuur hydrolytisch geadsorbeerd worden. Of deze adsorptie analytisch aantoonbaar is, hangt af van de grootte van het oppervlak der vaste stof. Kool zou daarvoor dus zeer geschikt zijn en nu meent FRUMKIN, dat inderdaad de kool zich als een waterstofelectrode gedraagt. Hij wijst er op, dat de niet geactiveerde kool van OGAWA, welke door de onvolledige verkoling een veel hooger H-gehalte moet hebben, voornamelijk loog opneemt, in tegenstelling met de geactiveerde kool, die hydrolytisch zuur adsorbeert. Dat de analyses van OGAWA [3]) geenszins een dergelijk verschil in H-gehalte aanwijzen, heeft hij blijkbaar niet opgemerkt.

Indien nu werkelijk de electrolytadsorptie door de kool bepaald wordt door haar karakter van waterstofelectrode, dan moet de aard van de gasphase, waarmede zij in evenwicht is, ook van invloed zijn. Proeven hierover gaven een onregelmatig resultaat. Het bleek dat dit kwam, doordat de kool, die in een platina schaal gegloeid werd, hierbij door wisselende hoeveelheden platina verontreinigd werd.

[1]) M. TSCHEPELEWETZKI, Z. physik Chem. **136**, 34 (1928).
[2]) H. FRUMKIN en OBRUTSCHEWA, Z. anorg. Ch. **158**, 84 (1926). H. FRUMKIN en A. DONDE, Ber. **60**, 1816 (1927).
[3]) cf. pag. 46.

En juist dit Pt-gehalte gaf aan de kool het karakter van een waterstofelectrode. Kool, waaraan opzettelijk eenige tienden percenten Pt is toegevoegd, adsorbeert in aanwezigheid van $H_2$ uit een $Na_2SO_4$-oplossing loog, maar in aanwezigheid van $O_2$ zuur. In het eerste geval is deze kool negatief geladen, in het tweede positief, zooals in een kort geleden verschenen publicatie wordt aangetoond[1]).

Intusschen zijn deze interessante verschijnselen gebonden aan het speciale geval van de ,,geplatineerde'' kool. Platina-zwart adsorbeert onafhankelijk van de gasbeladding steeds alkali, zij het ook in $O_2$-atmosfeer minder dan bij aanwezigheid van $H_2$, en bij de van platina vrije kool blijkt de gasphase in 't geheel geen rol te spelen. Toch houdt FRUMKIN vast aan zijn generaliseerende opvatting, dat ook de zuivere kool in wezen een waterstofelectrode is. ,,Der Unterschied in dem Verhalten der platinierten und der nicht-platinierten Kohle'', zegt hij, ,,ist dadurch bedingt, dass die Sauerstoff-Beladung der Kohle in Abwesenheit von Pt vom Wasserstoff nicht reduziert wird, sodass die Kohle das Wasserstoffpotential nicht annimmt.'' Voor deze opvatting lijkt ons niet voldoende reden aanwezig te zijn. Zij is ook in strijd met onze resultaten. Wij vonden, dat kool die in waterstof was gegloeid en afgekoeld, positief was en in zuurstof gegloeide, negatief. Indien het verschil in teeken van lading daardoor veroorzaakt werd, dat de kool in wezen een waterstofelectrode is, zou men juist het omgekeerde mogen verwachten.

### B. HET OPPERVLAK VAN DE KOOLSTOF.

Een van de interessantste vragen in de nieuwere kolloidchemie is, wat in elk afzonderlijk geval de constituenten zijn der capillair-electrische dubbellaag.

De (oudere) theorie der selectieve ionenadsorptie hield vrijwel alleen rekening met het water en de daarin opgeloste electrolyten. Bij de adsorptie uit een gasphase en bij

[1]) NATHALIE BACH-NIKOLAJEWA en A. FRUMKIN, Kolloid Z. **46**, 89 (1928).

de „apolaire" adsorptie uit een vloeistofphase was de volgorde der adsorptie van verschillende stoffen gebleken vrijwel onafhankelijk te zijn van het adsorbens. Zoo legde men ook bij de formatie der dubbellaag het zwaartepunt in de vloeistofphase.

Later heeft men ingezien, dat de vaste kant van de dubbellaag, de bijzondere aard van de disperse phase, in den regel van minstens even groot belang is. Herhaaldelijk heeft men dan gebruik gemaakt van buiten de kolloidchemie bekende feiten. Wij herinneren aan het geval van het $SnO_2$-sol, waar stannaat-ionen de dubbellaag vormen en willen ook wijzen op het geval van het AgI, waarbij de voor de massieve phase geldende kristalroosterverhoudingen ook den opbouw van de dubbellaag blijken te beheerschen[1]).

Zooals uit ons voorgaand overzicht blijkt, heeft men zich bij de kool, voor zoover men zich eenig denkbeeld daarover vormde, de dubbellaag bijna zonder uitzondering door preferente ionenadsorptie tot stand gekomen gedacht. Men meende dan, dat de vaste phase zuivere koolstof was. Nu kwam bij ons reeds bij het begin van dit onderzoek het vermoeden op, dat in den regel het oppervlak van een koolstofdeeltje niet uit koolstof bestaat, maar uit allerlei oppervlakteverbindingen.

Wat wij hier onder oppervlakte-verbindingen verstaan, zouden wij aldus willen verduidelijken.

Men ga van benzoëzuur over tot een carbonzuur van naphtaline, phenanthreen enz., totdat men feitelijk niet anders heeft dan een grafietrooster met een carboxylgroep aan de periferie. Het grafietrooster kan men zich in de ruimte herhaald denken en resultaat is een kooloppervlak, waarin een (of meer) carboxylgroepen op normale wijze gebonden zijn, of omgekeerd kan men zeggen, dat men hier een carboxylgroep heeft, die nu eens niet aan een phenyl- of alkylrest gebonden is, maar aan een grooter of kleiner kooldeeltje.

---

[1]) H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. phys. Chem. **139** A., Haber Band, p. 53 (1928).

Op soortgelijke wijze kan men zich alle mogelijke groepen en elementen, die zich aan koolstof kunnen binden, als oppervlakteverbindingen voorstellen.

De vraag is nu: is er eenige reden voor deze voorstelling? Wij hebben daarom uit de literatuur al die feiten tezamen gebracht, die naar onze meening eenige strekking in deze richting hebben. Het uitgesproken begrip van een oppervlakteverbinding ontmoetten wij daarbij niet, nauwelijks een enkel maal de implicite bedoeling[1]). Voor ons onderzoek was het meest van belang iets te weten van de mogelijke oppervlakteverbindingen met zuurstof, maar in het onderstaande hebben wij ook de andere gevallen opgenomen, waarin er eenige aanwijzing was van de aanwezigheid van vreemde bestanddeelen in het koolstofoppervlak.

Behalve het geval van een oppervlakteverbinding, dat wij juist beschreven, waar dus het deeltje inwendig uit zuivere koolstof bestaat en slechts aan den buitenkant door oppervlaktereacties vreemde groepen draagt, kunnen er natuurlijk vreemde stoffen in het oppervlak aanwezig zijn, doordat zij in de heele koolstofmassa als verontreinigingen verspreid zijn.

### 1. Minerale bestanddeelen.

Wij hebben hier niet het oog op oplosbare aschbestanddeelen, al kunnen deze, zooals wij vonden, van grooten invloed zijn op de suspensie-eigenschappen van de kool,

---

[1]) De naam van Rideal's boek "Surface chemistry" (Cambridge 1926) is in dit verband eenigszins misleidend; het behandelt ongeveer dezelfde gebieden als Freundlich's „Kapillarchemie". Over de kool zegt Rideal (p. 168); "Pure charcoal adsorbs hydrogen and hydroxyl ions with equal facility". Wij vestigen de aandacht op het begrip „Chemosorption" in de Duitsche literatuur cf. E. R. Sauter's referaat over „Katalyse und Adsorbtion" Kolloid. Z. **44**, 148 (1928).

Voor de rol van primaire oppervlaktevalenties is bijzonder belangrijk Langmuir's opvatting over de knalgaskatalyse aan een Pt-oppervlak (J. Am. Chem. Soc. **38**, 2748 (1916).

doordat zij oplossende het milieu veranderen, maar op de onoplosbare verbindingen die deel blijven uitmaken van de grenslaag. Zij zullen in den regel volstrekt niet passen in het ruimterooster van koolstof en dus uitsluitend door secundaire valentiekrachten worden gebonden, welke binding in 't bijzonder dan stevig zal zijn, wanneer de vreemde bestanddeelen voor een groot deel door C-atomen worden omsloten.

Over den juisten invloed van dergelijke aschbestanddeelen op de functies van de kool is maar weinig in de literatuur te vinden. Alle oudere onderzoekingen over de adsorptie, ook over de lading, zijn met aschhoudende kool gedaan. MILLER [1]) heeft de geringe overeenstemming, in 't bijzonder wat betreft de electrolyt-adsorptie, uitsluitend aan dit aschgehalte geweten. Dit mag voor een deel de oorzaak zijn; zeker is het niet de eenige, daar ook de aschvrije kool zich, al naar haar voorgeschiedenis, anders gedraagt.

Bij de adsorptie van waterdamp aan kool vond COOLIDGE [2]) een duidelijke afhankelijkheid van het aschgehalte. Het eenige sprekende voorbeeld is hier feitelijk de reeds vermelde platina-houdende kool van FRUMKIN[3]). Wat in een speciaal geval over den invloed van Fe en van silikaten bekend werd, zullen wij verderop bij de bespreking van de onderzoekingen van WARBURG [4]) vermelden.

## 2. WATERSTOF.

Adsorptiekool bevat steeds een grooter of kleiner percentage waterstof uit de organische grondstof. HONIG [5]) vond bij verschillende koolsoorten een H-gehalte van 0.55 tot 2.8%.

[1]) loc. cit. pag. 2.
[2]) COOLIDGE, J. Am. Chem. Soc. **49**, 708 (1927).
[3]) loc. cit. pag. 49.
[4]) cf. pag. 57.
[5]) P. HONIG, diss. Delft, 1925.

Al vroeg werd gevonden, dat deze waterstof zeer hardnekkig werd vastgehouden. FORSTER [1]) berichtte, dat op hooge temperatuur verhitte suikerkool nog 1.1% H bevatte. Vroeger placht men, teneinde deze waterstof te verwijderen, de kool in een chloorstroom te gloeien. WHRIGHT en LUFF vonden, dat de verwijdering van waterstof hierdoor toch nog onvoldoende blijft. MIXTER [2]) toonde aan, dat er bij deze behandeling zeer groote hoeveelheden chloor (tot 10%) vast gebonden worden, zoodat het middel erger is dan de kwaal. In 1920 vonden LOWRY en HULETT [3]) bij een gasmasker-kool, dat bij evacueeren: „above 1000° $H_2$ began to be more noticeable and to come off in increasingly large quantities as the temperature was raised. The $H_2$ was presumably from hydrocarbons undecomposed in the original preparation of the charcoal".

Adsorptie van waterstof aan kool bij lagere temperatuur gaf geen afwijkingen wat betreft reversibiliteit.

Wat in het algemeen de wisselwerking tusschen waterstof en kool betreft, moet men volgens BOESEKEN [4]) aannemen, dat „methaan naast grafiet en $H_2$ beneden 1500° het eenige werkelijke stabiele evenwicht is." De reactiesnelheid is echter bij lagere temperatuur zonder katalysator zeer klein. Daarom werd er bij de weinige onderzoekingen, die zonder katalysator gedaan zijn, bij hooge temperatuur gewerkt. BONE en JORDAN [5]) vonden bij 1200° 0.24% methaan, bij 1500° 0.07% in evenwicht met kool en waterstof. Het zou mogelijk kunnen zijn, dat bij gloeien van kool in een waterstof-atmosfeer vorming van een vrij stabiele oppervlakteverbinding plaats heeft als „Vorstufe" tot methaanvorming. Onderzoekingen hierover zijn niet bekend.

Over den invloed van het waterstofgehalte op eenige

---

[1]) FORSTER, Chem. N. **65**, 152 (1892).
[2]) W. G. MIXTER, Am. J. Sc., 3e serie, **45**, (1893).
[3]) H. H. LOWRY en G. A. HULETT, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1393 (1920).
[4]) BOESEKEN, „Koolwaterstoffen".
[5]) BONE en JORDAN, Chem, N. **73**, 151 (1896).

functie van de kool vonden wij, afgezien van de speculaties van HERBST[1]), die verband zag tusschen het waterstofgehalte en het adsorptievermogen, niets in de literatuur.

### 3. STIKSTOF.

#### Stikstofgehalte en adsorptievermogen.

Een vrij groot aantal onderzoekingen zijn er gewijd aan het verband tusschen het stikstofgehalte en het adsorptievermogen van allerlei koolsoorten, zonder dat dit verband feitelijk geheel duidelijk is geworden.

Een van de eersten die hier een samenhang zag was wel PATTERSON [2]), die tot de conclusie kwam, dat de werking van beenderkool uitsluitend berustte op de aanwezigheid van stikstofhoudende organische stoffen, die met geconcentreerd zwavelzuur extraheerbaar waren.

Het meest uitvoerige en bekende onderzoek is dat van GLASSNER en SUIDA [3]). Het uitgangspunt van deze onderzoekers is, dat zij analogie aannemen tusschen de verfbaarheid van dierlijke vezels en de adsorptie door dierlijke kool. Beide processen zouden gebonden zijn aan bepaalde stikstof-koolstof groepen. Wanneer hun analyses geen streng parallelisme opleveren tusschen het stikstofgehalte en het adsorptievermogen, merken zij op: „Auf die Menge des Stickstoffs kam es nicht so sehr an wie auf die Art und Weise seiner Bindung in der Kohle. ....Bei dem Verkohlungsprozess der Eiweisskörper müssen sich um so leichter Zyanverbindungen bilden, je mehr Alkalien oder alkalische Erden in Form von Carbonaten vorhanden sind oder entstehen." Daarom heeft de kool van MERCK, die uit smeltafvallen der bloedloogfabricage bereid wordt, zulk een uitstekend adsorptievermogen. Hierin ligt ook

[1]) HERBST, Kolloid Z. **38**, 314 (1926).
[2]) PATTERSON, J. Soc. Chem. Ind. **22**, 68 geciteerd bij F. GLASSNER en W. SUIDA, Ann. **357**, 95 (1907).
[3]) loc. cit., ook Ann. **361**, 353 (1908).

de beteekenis van de bij bereiding van adsorptiekool dikwijls toegevoegde potasch. Door toevoeging van potasch en gloeien in een bedekte kroes werd suikerkool actiever en ook hier waren cyaanverbindingen aan te toonen.

KNECHT en HIBBERT [1]) bevestigden de conclusies van GLASSNER en SUIDA, doch PELET en MAZZOLI [2]) spraken ze tegen.

Ook HONIG [3]) ging na, zich refereerend aan GLASSNER en SUIDA, of er verband bestond tusschen stikstofgehalte en adsorptievermogen van verschillende koolsoorten en kwam tot een ontkenning. Hij zag over het hoofd, dat deze onderzoekers nimmer beweerden, dat er volkomen evenwijdigheid bestond, maar dat het volgens hen aankwam op een bepaalde wijze van binding van de stikstof.

RIDEAL [4]) (die hun onderzoek echter niet kent) staat weer aan hun zijde. Hij vestigt er de aandacht op, dat uit de gegevens van PANETH en RADU blijkt, dat stikstofhoudende kool doorgaans een grooter inwendig oppervlak heeft dan stikstofvrije. Hij verkoolt nu suiker met toenemende toevoeging van ureum en vindt, dat het inwendige oppervlak (d.w.z. de maximale adsorptie van methyleenblauw) zeer sterk toeneemt tot bij 10 % ureum. Wat de rol van de stikstof hierbij is blijft duister.

Ook het allereerst vermelde onderzoek van PATTERSON[5]) bleef nog langen tijd in de literatuur rondspoken, nadat al GLASSNER en SUIDA zijn beweringen hadden weerlegd. In „Industrial and Engineering Chemistry" van 1922 vindt men een onderzoek van HALL[6]) „Decolorising action of boneblack" ..... „This investigating was suggested bij BANCROFT in his list of problems in colloid chemistry," (Ook deze kende blijkbaar GLASSNER en SUIDA's onderzoek niet). Op grond van een zeer gebrekkige

[1]) KNECHT en HIBBERT, J. Soc. Dyers & Col. **36**, p. 201, gecit. bij HONIG diss. Delft, 1925, p. 7.

[2]) PELET en MAZZOLI, Bull. Soc. Chim. (4) **4—6**, 104 (1909).

[3]) loc. cit.

[4]) E. K. RIDEAL en W. M. WRIGHT, J. Chem. Soc. **128**, 1813 (1926).

[5]) PATTERSON, loc. cit. pag. 55.

[6]) C. H. HALL J. Ind. Eng. Chem. **14**, 18 (1922).

herhaling van PATTERSON's proeven bevestigt HALL diens opvatting: „It may be concluded that the decolorising action of boneblack is entirely due to a mixture of nitrogenous decomposition products of bone cartillage etc. which are carried by the charcoal proper.''

Een weerlegging kon hij in hetzelfde deel vinden waar DORNE [1]) proeven mededeelt, waaruit blijkt, dat zelfs het anorganische beenderkoolskelet zeer goede adsorptie eigenschappen heeft.

In 1923 gaf HORTON [2]) een herhaling van de proeven van PATTERSON en HALL en komt in overeenstemming met GLASSNER en SUIDA tot een negatief resultaat.

WARBURG.

In den laatsten tijd is de kwestie van het stikstofgehalte op onverwachte wijze tot nieuwe actualiteit herleefd door de onderzoekingen van WARBURG [3]) over de katalyse der oxydatie van aminozuren door bloedkool.

Deze katalyse wordt, zooals te verwachten was, zwakker door toevoeging van een groote hoeveelheid capillairactieve stof, al naar mate het aminozuur van de oppervlakte van de kool verdrongen wordt. Maar ook wordt zij, en in veel sterkere mate, geremd door zeer kleine hoeveelheden blauwzuur.

Dit leidt tot de voorstelling, dat er in het oppervlak een betrekkelijk klein aantal actieve „Bezirke'' zijn, die specifiek door HCN worden vergiftigd. Verder onderzoek leerde, dat dit Fe- en N-houdende complexen moeten zijn.

De voornaamste door WARBURG gegeven feiten zijn:

1. De katalyse door gewone bloedkool wordt sterk specifiek vergiftigd door HCN. Na extractie van de kool met sterk zoutzuur in de drukbuis blijft de katalyse ongeveer gelijk, maar de remmende werking van HCN wordt belangrijk kleiner.

---

[1]) DORNE, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 1134 (1922).

[2]) P. M. HORTON, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 529 (1923).

[3]) O. WARBURG, Biochem. Z. **113**, 257 (1921), **119**, 134 (1921), **136**, 266 (1923), **145**, 461 (1924). Ber. 1925I, p. 1001.

2. Vrijwel Fe-vrije suikerkool katalyseert goed, maar wordt door HCN niet vergiftigd.

3. De in water gesuspendeerde suikerkool bindt sterk $O_2$. „Selbst bei tagelangem Durchleiten durch eine bei 38 Grad gehaltene Suspension hörte die Sauerstoffadsorbtion nicht völlig auf: Sie wurde allmählich langsamer, stieg jedoch fast auf ihren Ausgangswert, wenn die Kohle gekocht und getrocknet wurde". Hetzelfde vertoont de met HCl geextraheerde bloedkool. De niet behandelde bloedkool echter, bindt maar zeer weinig zuurstof. Na dit te hebben geconstateerd zegt WARBURG: Bij de suikerkool kan de oxydatie van de aminozuren zich koppelen aan de autoxydatie van de kool. Bij de geëxtraheerde bloedkool geldt hetzelfde. Bij de gewone bloedkool echter, die geen autoxydatie vertoont, is de katalyse gebonden aan het Fe/N complex, en alleen dit is door HCN te vergiftigen.

   Waardoor wordt nu het verschil tusschen de suikerkool en de bloedkool, wat betreft de autoxydeerbaarheid van de C veroorzaakt? „Es liegt hier nahe an die anorganischen Stoffe zu denken, die die Technik bei der Verkohlung des Blutes zusetzt, in erster Linie an Kieselsäure von der MERCKsche Blutkohle etwa 10 % enthalt".

4. Werkelijk krijgt men door bij de bereiding van suikerkool silicaat toe te voegen een kool, die wel goed de aminozuren adsorbeert, maar niet hun oxydatie katalyseert, en die tegelijk veel minder autoxydabel is dan de oorspronkelijke suikerkool.

5. Door bij de bereiding nu ook nog een Fe en N houdende stof toe te voegen, zooals haemine, werd een kool verkregen van dezelfde eigenschappen als de handelsbloedkool: goede oxydatiekatalyse, groote gevoeligheid voor HCN.

6. Door haemine alleen opzichzelf te verkolen werd een kool verkregen met 3.0 % N en 2.5 % Fe, die een tot 10 × zoo groote werking had als de bloedkool. Nog actiever waren de N-rijke verkolingsproducten van andere kleurstoffen, bijv. was dat van safranine 18 × zoo actief bij 10.2 % N en 0.13 % Fe.

   Dat naast de aanwezigheid van stikstof ook die van ijzer vereischt was, kon worden aangetoond door kool uit zuiver Bismarckbruin, waaraan stijgende hoeveelheden Fe waren toegevoegd. Bij toename van het Fe-gehalte van 0.01 tot 0.1 % werd de katalytische werking ca. 10 × zoo groot.

   Al door matige verhitting werd het Fe zoo gebonden, dat het door zoutzuur op het waterbad niet meer te extraheeren was, maar pas na langer en zeer sterk gloeien vertoonde het Fe katalytische werking.

   Stikstofvrije kool werd niet door Fe geactiveerd, en stond tevens alle Fe weer aan zoutzuur af.

   De conclusie werd dus, dat de „katalytisch wirksame Fe-verbindung eine Verbindung ist von Fe, N und C in der das Eisen an den Stickstoff gekettet ist".

Door dit, ook door vorm van mededeeling bewonderenswaardige onderzoek, dat in de lijn ligt van het door LANGMUIR en door KRUYT en VAN DUIN begonnen individualiseerende onderzoek van de grensvlakverhoudingen bij katalyse, komt WARBURG dus, al blijven er ook verscheidene duistere kwesties, tot een „verfeinertes und verbessertes Bild des Oberflächenbaues der Blutkohle'' [1]).

Na WARBURG heeft RIDEAL [2]) zich met het onderwerp bezig gehouden en in hoofdzaak WARBURG's opvatting betreffende de zeer groote katalytische activiteit van een C-N-Fe complex bevestigd. Daarnaast nam hij minder actieve „area's'' aan van C-Fe en van C-C. Eenige vooruitgang bracht hij nauwelijks.

Bij de adsorptie van stikstof aan kool bij kamertemperatuur werden, evenmin als bij waterstof, afwijkingen gevonden. Over de reactie tusschen koolstof en stikstof zonder katalysator bij hooge temperatuur is zeer weinig bekend.

MIXTER [3]) beschrijft in de reeds genoemde publicatie proeven, waaruit hij concludeert: "that charcoal not only retains nitrogen at very high temperatures, but also fixes it when ignited in an atmosphere of compounds of it, such as $NH_3$ and the oxides of nitrogen."

## 4. ZWAVEL.

WIBAUT [4]) heeft met een aantal medewerkers onderzoekingen gedaan over de binding van zwavel door koolstof. Allerlei preparaten van amorfe kool, ook grafiet, werden in een stroom van zwaveldamp, of gemengd met zwavel, op temperaturen van 500—600° verhit. Een deel van de dikwijls groote hoeveelheden zwavel, die hierbij

[1]) H. FREUNDLICH, Fortschritte der Kolloidchemie (1926), p. 4.

[2]) E. K. RIDEAL en W. M. WRIGHT, J. Chem. Soc. **127**, 1347 (1925), **128**, 1813 (1926).

[3]) loc. cit. pag. 54.

[4]) Een samenvatting geeft J. P. WIBAUT, Z. angew. Ch. **40**, 1136 (1927).

opgenomen werden, bleef ook bij evacueeren bij 1000—1100° hardnekkig gebonden. Al naar de soort van de kool bleef een rest van 2—5 % zwavel. Alleen door reductie met waterstof was deze zwavel als $H_2S$ te verwijderen: „Diese Tatsachen können wohl nur so gedeutet werden, dass der Schwefel in diesen Stoffen durch Valenzkräfte am Kohlenstoff gebunden ist. Die Annahme einer Adsorbtion oder einer festen Lösung wäre nicht mit den Versuchen in Übereinstimmung zu bringen. Man hat es also mit einem festen Kohlenstoffsulfid zu tun oder wahrscheinlicher mit einem Gemisch von Kohlenstoff mit einem Sulfid. Da es auf keine Weise gelungen ist eine bestimmte Verbindung abzuscheiden, lässt sich über die stöchiometrische Zusammensetzung eines derartigen Sulfids nichts aussagen."

Het komt ons voor, dat wij hier nu een typisch geval van een oppervlaktechemisme hebben, dat nl. de zwavel alleen als een „oppervlaktesulfide" wordt vastgelegd. Dan is de onbepaalde stoechiometrische samenstelling (betrokken op de heele massa) ook niet meer verwonderlijk. Deze opvatting zou te toetsen zijn door een onderzoek met koolspecimina van eenzelfde type, die zich alleen onderscheiden door den graad van activeering. De hoeveelheid der hardnekkig gebonden zwavel zou dan parallel moeten gaan met het adsorptievermogen (d.i. oppervlak, in eerste benadering.)

## 5. Zuurstof.

De wisselwerking tusschen koolstof en zuurstof is, in het bijzonder ook voor ons onderzoek, van het grootste belang; vooral omdat het waarschijnlijk is, dat deze ook plaats heeft bij kamertemperatuur. De vraag is hier dus: hoe ziet het oppervlak er uit van zuivere kool, die in aanraking is met zuurstof?

Er zijn hierover in de literatuur vrij veel aanwijzingen te vinden, en wel van twee kanten: bij lagere temperatuur

door onderzoekingen over de adsorptie van zuurstof aan kool, bij hoogere temperatuur door onderzoekingen over ,,de wijze van verbranding van de koolstof,'' waarbij men herhaaldelijk tusschen beide verband legde, o.a. in de nieuwere publicaties over de z.g. ,,autoxydatie'' van kool bij lagere temperatuur, en de adsorptiewarmte van zuurstof aan kool.

RHEAD en WHEELER.

Wij willen beginnen met de nauwkeurige en uitvoerige onderzoekingen van RHEAD en WHEELER uit 1912—13 [1]). Het zijn onderzoekingen van den kant van de brandstofchemie.

Is CO of $CO_2$ het primaire verbrandingsproduct van kool? Dit is de vraag, die zij stellen. De ,,algemeene meening'' is, zoo constateeren zij, voor $CO_2$. HABER neemt het aan in zijn ,,Technische Gasreaktionen,'' LANG steunde het door proeven. De andere opvatting werd verdedigd door een reeks van Engelsche onderzoekers: TUNNER 1861, LOWTHIAN BELL 1872, BRERETON BAKER, DIXON.

RHEAD en WHEELER nu brengen beide standpunten tot elkaar door aan te toonen, dat bij de verbranding van kool zoowel CO als $CO_2$ primair ontstaan en verder is hun belangrijke conclusie, dat verbranding feitelijk neerkomt op een continue ontleding tot CO en $CO_2$, en vorming, van een ,,physico-chemical complex $C_xO_y$''.

Eenige van de proeven, die zij deden, waren in het kort:

1. In een geheel gesloten apparatuur lieten zij lucht of zuurstof door middel van een SPRENGELpomp met constante snelheid circuleeren over in een electrischen oven op constante temperatuur verhitte kool, en wel bij temperaturen van 300° en hooger. Zij volgden de reactie door drukmeting. Was de kool eerst bij 1000° in hoog-vacuum ontgast, dan begon bij de toelating van de zuurstof de reactie met groote snelheid, vertraagde dan sterk, om pas na eenigen tijd constant te worden. Bij alle proeven ontstond steeds een mengsel van CO en $CO_2$

[1]) TH. F. E. RHEAD en R. V. WHEELER, J. Chem. Soc. **101**, 831, 846 (1912), **103**, 461 (1913).

in wisselende verhouding, en wel bij lagere temperatuur betrekkelijk meer $CO_2$, bij hoogere meer CO.

Door aparte proeven werd aangetoond, dat het $CO_2$-gehalte niet te verklaren is uit een oxydatie van CO, noch het CO-gehalte uit een reductie van $CO_2$.

2. De aanvankelijke daling der reactiesnelheid met ontgaste kool blijkt veroorzaakt te worden, doordat de eerste toegelaten hoeveelheid zuurstof door de kool wordt „gefixeerd". Met afnemende temperatuur wordt deze binding sterker. Hiermede is in overeenstemming, dat er bij de toelating van de zuurstof bij de ontgaste kool een sterke temperatuursverhooging optreedt (gemeten door een in de kool liggend thermo-element) die met hoogere reactietemperatuur afneemt.
3. De „gefixeerde" zuurstof wordt als CO en $CO_2$ weer geheel teruggewonnen door evacueeren bij 1000°. Zoo gaf b.v. 9.5 gram kool, die bij 300° met lucht verzadigd waren, bij evacueeren 143.7 c.c. gasmengsel, overeenkomende met 85 c.c. zuurstof. Ook hierbij blijkt in de gassen, die vrijkomen uit een bij lagere temperatuur gevormd complex, het $CO_2$ te overheerschen, bij hoogere temperatuur het CO.
4. Bij dit evacueeren komt bij elke temperatuur slechts een bepaald deel van de gebonden zuurstof vrij. Hiervoor was telkens 6—12 uur evacueeren noodig. Bij het evacueeren komt bij lagere temperatuur eerst het $CO_2$ vrij, terwijl het CO pas bij hoogere temperatuur op den voorgrond treedt. Boven 900° kon door lang genoeg evacueeren alle gebonden zuurstof verwijderd worden.

Uit het bovenstaande willen wij als van bijzonder belang voor ons onderzoek naar voren brengen, dat het bij lagere temperatuur gevormde $C_XO_Y$ voornamelijk $CO_2$ leverde bij ontleding, terwijl uit het bij hoogere temperatuur gevormde complex voornamelijk CO ontstond. Bij het ontgassen kwam steeds, zooals vermeld, eerst bij lagere temperatuur $CO_2$ vrij, het CO pas bij sterker verhitten.

Nu was men in 1913, vóór LANGMUIR'S bekende verhandelingen [1]), niet gewend zich de moleculaire bouw van een grensvlak gedetailleerd voor te stellen. Wij echter kunnen het „physico-chemical complex $C_XO_Y$" dat bij ontleding CO en $CO_2$ levert, wel in dien zin differentieeren, dat wij hier de zuurstof op twee wijzen in het oppervlak gebonden aannemen. De meer uitspringende koolstofatomen met grooter „restvalenties", en losser in het koolstofrooster gebonden, zullen als $CO_2$ al bij betrekkelijk

[1]) I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916), **39**, 1848 (1917).

lage temperatuur worden afgesplitst, de steviger gebonden koolstof-atomen moeilijker, pas bij hoogere temperatuur en als CO.

Dit zoo belangwekkende onderzoek heeft betrekkelijk weinig de aandacht getrokken. Wij vonden slechts één beperkt onderzoek in dezelfde lijn, en wel van Fr. C. G. Müller [1]). Diens resultaten waren blijkbaar in overeenstemming met die van Rhead en Wheeler. Wij vinden vermeld: „Bei der Verbrennung von Kohle im Sauerstoffstrom entsteht eine erhebliche Menge CO neben $CO_2$ und zwar um so mehr, je höher die Verbrennungstemperatur ist. Die Bildung des CO erfolgt unmittelbar, denn bei der Reduktion von $CO_2$ durch erhitzte Kohle erhält man nicht annäherend so hohe Ausbeute."

Adsorptie.

Bij adsorptieproeven zal de binding van zuurstof zich op twee verschillende manieren kunnen manifesteeren.

In de eerste plaats moet een bezetting van het kooloppervlak met zuurstof wel van invloed zijn op de adsorptie-eigenschappen. Juist de meest onverzadigde atomen zullen het eerst door de $O_2$ worden „abgesättigt". Door de zuurstof gaandeweg te verwijderen zou dan een steeds actiever kool resulteeren, in 't bijzonder natuurlijk wat adsorptie en binding van zuurstof aangaat, maar ook bij die van andere gassen.

Het is mogelijk, dat hier de verklaring is van de resultaten van Baerwald [2]), die gassen aan kool liet adsorbeeren, welke te voren bij verschillende temperaturen was ontgast. Wellicht is hier ook gewone activeering in het spel, zeker is dit het geval bij soortgelijke proeven van Lemon [3]).

Uit het onderzoek van Rhead en Wheeler blijkt, dat voor een algeheele verwijdering van de zuurstof langdurig

[1]) Fr. C. G. Müller, Z. f. phys.-chem. Unters. **32**, 40, **36**, 260, gecit. n. Zentralbl. 1923III, 1890.

[2]) H. Baerwald, Ann. Physik. **23**, 84 (1907).

[3]) Lemon, Phys. Rev. **14**, 281, 394 (1919).

evacueeren bij tenminste 900° noodig is. Hieruit volgt, dat de temperatuur, waarbij men bij de meeste onderzoekingen over gasadsorptie de kool ontgaste, niet hoog genoeg was.

Ten tweede zal bij adsorptie aan een zuiver, goed ontgast kooloppervlak de zuurstof een boven andere gassen uitstekende adsorptie vertoonen, doordat de eerste hoeveelheid van de toegelaten zuurstof chemisch tot een oppervlakteverbinding wordt vastgelegd, de volgende aan dit C-O oppervlak op normale wijze, reversibel, „physisch'' (de $O_2$-moleculen blijven intact) wordt geadsorbeerd.

Terwijl men in de oudere literatuur herhaaldelijk afwijkingen beschreven vindt bij de adsorptie van zuurstof aan kool, die in deze richting wijzen, zijn deze door latere onderzoekers slechts in een enkel geval opgemerkt.

### Lowry en Hulett.

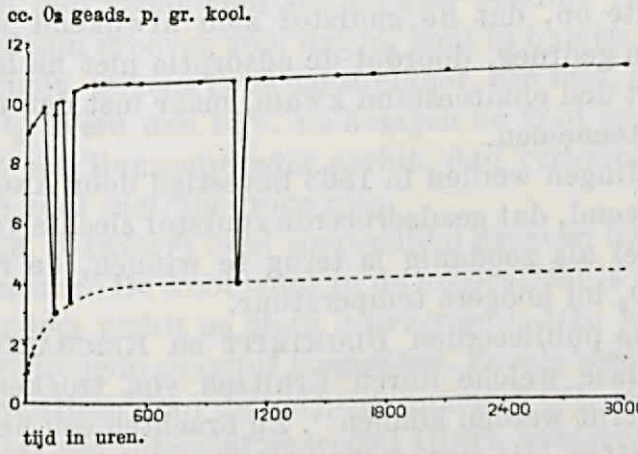
Aan Lowry en Hulett[1]) danken wij het eenige dieper gaande onderzoek over de adsorptie van zuurstof bij kamertemperatuur. Aan bij 900—1000° ontgaste kool lieten zij bij 25° zuurstof adsorbeeren. Het bleek, dat van de geadsorbeerde hoeveelheid door evacueeren slechts de helft kon worden teruggewonnen en verder nog sporen bij 184°. Wanneer men nu opnieuw zuurstof liet adsorbeeren, kon de heele hoeveelheid weer door evacueeren teruggewonnen worden.

Andere gassen vertoonden deze ten deele irreversibele adsorptie niet. Waterstof, stikstof en CO werden na adsorptie aan de ontgaste kool door evacueeren bij kamertemperatuur quantitatief terug verkregen, $CO_2$ voor 90 %, waterdamp voor een nog kleiner deel, maar beiden bij 184° snel en volledig. Het is echter te betreuren, dat van deze proeven geen experimenteele data worden gegeven en men zou ze herhaald wenschen te zien.

---

[1]) H. H. Lowry en G. A. Hulett, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1408 (1920).

Van hun verdere proeven willen wij nog het volgende vermelden: Verschillende soorten van gasmaskerkool werden ontgast bij 184°. Daarna werd gedurende langen tijd de adsorptie gevolgd van zuurstof bij 760 m.m. constanten druk. De bovenste lijn van de hier uit de verhandeling van LOWRY en HULETT gereproduceerde figuur, geeft de geadsorbeerde cc. per gram kool. Af en toe werd bij de adsorptietemperatuur (25°) sterk geëvacueerd. Steeds was de teruggewonnen hoeveelheid zuurstof minder dan de toegevoegde. De niet teruggewonnen $O_2$ wordt als „gefixeerd" beschouwd en weergegeven door de stippellijn. De vastlegging van de zuurstof in het oppervlak is bij deze temperatuur dus een langzaam verloopende reactie.




Het is jammer, dat deze proeven niet met bij 900° ontgaste kool zijn gedaan. Eenigszins wordt aan dit bezwaar tegemoet gekomen, door de mededeeling (echter zonder verdere cijfers), dat 90 % van de door ontgassing bij 1000—1100° vrijgekomen zuurstof voor de tweede maal in 99 uur irreversibel werd gefixeerd.

In hun interpretatie van de feiten sluiten LOWRY en HULETT zich nauw aan bij RHEAD en WHEELER, en, al zou men gaarne op allerlei punten een uitvoeriger documentatie zien, zij geven een goeden indruk van de verhoudingen.

Ook LANGMUIR [1]) komt bij proeven in verband met de kooldraadlamp tot de conclusie, dat koolstof al bij gewone temperatuur zuurstof chemisch bindt. Hij moet, om alle zuurstof weer als oxyde terug te winnen, nog hooger verhitten dan de vorige onderzoekers. Dit zal wel in verband staan met het feit, dat de kooldraad, die hij gebruikte gegrafitiseerd was, d.w.z. de C-atomen der oppervlakteverbinding zijn hier regelmatiger en steviger gebonden in het grafietrooster dan bij de amorfe kool.

[1]) I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1154 (1915).

Eenige oudere onderzoekingen.

Reeds de onderzoeker, die zich het eerst uitvoerig met adsorptie-verschijnselen aan kool bezig hield, DE SAUSSURE,[1]) merkte op, dat de zuurstof zich afwijkend van andere gassen gedroeg, doordat de adsorptie niet na heel korten tijd tot den eindtoestand kwam, maar met den tijd steeds bleef toenemen.

Zijn bevindingen werden in 1863 bevestigd door ANGUS SMITH,[2]) die vond, dat geadsorbeerde zuurstof slechts voor een klein deel als zoodanig is terug te winnen, de rest alleen als $CO_2$ bij hoogere temperatuur.

Kort daarna publiceerden BLUMTRITT en REICHARDT[3]) „Über die Gase welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können''. Zij brachten een heele reeks van stoffen, die met de lucht in evenwicht waren, o.a. verschillende koolsoorten, onder kwik en dreven de gebonden gassen uit door verhitten op 150°. Het merkwaardige resultaat was, dat de uitgedreven gassen vrijwel nooit de samenstelling van de lucht reproduceerden. Zuurstof was bijna steeds geheel afwezig, stikstof sterk domineerend, $CO_2$ meestal aanwezig, soms ook CO. Ook verschillende oxyden etc. gaven slechts geringe hoeveelheden zuurstof af, alleen stoffen als gips gaven gas van een ongeveer met de lucht overeenkomende samenstelling.

Ook CH. BAKER [4]) vond bij adsorptie van zuurstof bij 15° sterke $CO_2$-vorming, tenminste wanneer de kool vochtig was.

Dit laatste brengt ons op den invloed van waterdamp bij de wisselwerking van kool en zuurstof.

Reeds DE SAUSSURE[1]) vond een verschil tusschen adsorptie van zuurstof aan droge en aan vochtige kool, in zooverre

---

[1]) TH. DE SAUSSURE, (Gilberts) Ann. Physik N. F. **17**, 113 (1814).

[2]) ANGUS SMITH, Proc. A **112**, 296, 1926. (Received 27 Dec. 1862; uit het archief herdrukt).

[3]) E. BLUMTRITT en E. REICHARDT, J. prakt. Chem. 1866[2], 418, 458.

[4]) CH. J. BAKER, J. Chem. Soc. **51**, 249 (1887).

dat in het eerste geval geen, in het tweede wel $CO_2$ aan te toonen was.

In 1885 vond H. Brereton Baker [1]), dat bij afwezigheid van vocht kool slechts zeer moeilijk verbrandt. Hij deed zijn proeven zóó, dat hij kool in buisjes met zuurstof insmolt, telkens twee naast elkaar, één met, en één zonder $P_2O_5$. Werd dan bijv. na 8 dagen de kool eenige minuten met een Bunsenbrander verhit, dan verbrandde de vochtige kool snel, de droge niet.

Ch. Baker [2]) deed soortgelijke proeven bij lagere temperatuur. De kool werd in de adsorptiebuis met Bunsenbranders verhit en sterk geëvacueerd. Dan werd vochtige of gedroogde zuurstof toegelaten. Zooals reeds vermeld is, werd alleen door de vochtige zuurstof $CO_2$ gevormd.

Dat een intensief gedroogd $CO/O_2$ mengsel niet of zeer moeilijk tot reactie te brengen is, vond Dixon [3]) in 1882. Hij was geneigd de verklaring hierin te zoeken, dat $H_2O$ gemakkelijker dissociabel was dan $O_2$. Armstrong [4]) nam later aan, dat mierenzuur tusschenproduct is. Wieland [5]) sluit zich hierbij aan en hij kan, zoowel bij de katalytische oxydatie van CO door $H_2O$ aan Pd-zwart bij kamertemperatuur, als bij de verbranding van CO, mierenzuur aantoonen.

Freundlich [6]) merkt naar aanleiding hiervan op: „Da nach Wieland bei dieser Katalyse Ameisensäure als Zwischenstoff auftritt, möchte man sie auch bei der Wechselwirkung von feuchtem Sauerstoff mit Kohle suchen."

Adsorptiewarmte.

Ook de bepaling der adsorptiewarmte van zuurstof aan kool is een middel tot onderzoek van de oppervlakte-

[1]) H. Brereton Baker, J. Chem. Soc. **47**, 349 (1885).

[2]) loc. cit. pag. 66.

[3]) Dixon, Chem. N. **46**, 151 (1882).

[4]) Armstrong, J. Chem. Soc. **83**, 1088 (1903), zie ook Dixon, Ber. **38**, 2419 (1905).

[5]) H. Wieland, Ber. **45**, 679 (1912).

[6]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3e dr., p. 192.

chemie van dit systeem. De adsorptiewarmte zal heel gevoelig moeten zijn voor de mate van ontgassing van de kool. Aan een goed ontgast kooloppervlak zal de zuurstof eerst in oppervlakteverbindingen worden vastgelegd en deze reactie zal veel warmte doen vrijkomen, in de orde van grootte van de vormingswarmten van CO en $CO_2$ (resp. 29 en 97 Cal.). Aan dit koolstof-zuurstof oppervlak zal dan verder de zuurstof moleculair worden geadsorbeerd met een adsorptiewarmte van dezelfde orde van grootte als die van stikstof etc. Een samenstelling der gegevens over de adsorptiewarmte vindt men in de dissertatie van Mej. MODDERMAN [1]). Het blijkt, dat bij zeer lage temperatuur (—185°) de adsorptiewarmte van zuurstof aan kool geheel normaal is, en ongeveer gelijk aan die van argon. Bij kamertemperatuur daarentegen steekt de adsorptiewarmte voor zuurstof ver uit boven die voor andere gassen, tenminste in de lage concentraties.

Enkele latere onderzoekers hebben de verhoudingen nauwkeurig onderzocht, en zich tevens rekenschap gegeven van het adsorptiemechanisme: KEYES en MARSHALL [2]), BLENCH en GARNER [3]), GARNER en Mc. KIE [4]), Mc. LEAN [5]). De eersten vinden, in overeenstemming met de juist gegeven voorstelling, dat de differentieele adsorptiewarmte van een beginwaarde van ca. 70 Cal. voor $^1/_{100}$ m.mol per gram kool geadsorbeerde zuurstof daalt tot ca. 4 Cal. voor $^1/_{10}$ m.mol en meer.

GARNER en Mc. KIE geven, in aansluiting aan RHEAD en WHEELER, een beeld van de oppervlaktestructuur, dat gelijkt op het door ons ontwikkelde. Zij bevestigen het resultaat van de vorigen, maar vinden verder, dat bij nog kleinere geadsorbeerde hoeveelheden de adsorptiewarmte weer daalt tot ca. 5 Cal. Een afdoende verklaring hiervoor

[1]) J. G. MODDERMAN, Diss. Utrecht 1928.
[2]) KEYES en MARSHALL, J. Am. Chem. Soc. **49**, 156 (1927).
[3]) BLENCH en GARNER, J. Chem. Soc. **125**, 1288 (1924).
[4]) GARNER en McKIE, J. Chem. Soc. **130**, 2451 (1927).
[5]) ST. Mc. LEAN, Proc. Roy. Soc. Canada **15**, S. III, 73 (1921).

weten zij niet te geven. Noch de veronderstelling, dat eerst een ,,geactiveerde'' vorm der oppervlaktegroepen zou ontstaan, die pas door de botsing met volgende zuurstofmoleculen hun energie zouden afstaan, noch die, dat de lage waarde veroorzaakt wordt door dissociatie van het zuurstofmolecuul (waarbij de adsorptiewarmte toch minstens gelijk aan de vormingswarmte van CO zou moeten zijn), komen ons bevredigend voor.

Mc. Lean deed een interessante, maar niet toereikende poging om de ingewikkelde verhoudingen te ontwarren.

### Autoxydatie van de kool.

Dit is weer een andere richting, vanuit welke men de wisselwerking tusschen zuurstof en koolstof kan benaderen. Men verstaat onder dezen term niets anders dan de langzame oxydatie bij kamertemperatuur van de koolstof zelf, ter onderscheiding van die van geadsorbeerde aminozuren etc. Men deed deze proeven zóó, dat men kool, water en zuurstof samen schudde, het ontwikkelde $CO_2$ al dan niet door loog liet adsorbeeren, en den druk met een gevoeligen manometer vervolgde. Wij hebben er al melding van gemaakt bij de bespreking van de proeven van Warburg [1]). Ook Rideal[2]) heeft zich met deze ,,autoxydatie'' bezig gehouden. Hij vond, dat elk molecuul geadsorbeerde zuurstof een molecuul koolzuur deed ontstaan. Bij zuurstofdrukken van 176 en 754 mm. (dus bij hooge drukken) had men een reactie van de 0de orde.

De autoxydatie was gebonden aan een betrekkelijk zeer klein aantal actieve plekken, die door roodbloedloogzout of door amylalcohol specifiek te vergiftigen waren. Hij schat het deel van het oppervlak, dat ,,autoxydabel'' is, op 0.4 % en den gemiddelden levensduur van een koolstofatoom in die plekken op 7 uur.

---

[1]) cf. pag. 57.

[2]) loc. cit. pag. 59.

Uit het voorgaande blijkt wel, dat er al vrij veel bekend is over de ,,oppervlaktechemie'' van de koolstof, althans in het geval van de zuurstof. Het eigenaardige daarbij is, dat dit bij allerlei soort van onderzoekingen van geheel uiteenloopende strekking incidenteel aan den dag is gekomen. En behalve de voorgaande zou men er nog meer kunnen noemen. Zoo zijn ongetwijfeld verwante verschijnselen de zelfontbranding van versch bereide houtskool, wanneer zij zonder voldoende ,,bestorven'' te zijn aan de lucht wordt gebracht, en de ,,broei'' van steenkolen. Ook zouden wij hier kunnen noemen de reeds eerder in ander verband besproken door HOFMANN en FREIER verkregen oxydatieproducten van roet, houtskool en diamant. Vooral ook voor de diamant zou men een nader onderzoek wenschen.

## HOOFDSTUK III

### EXPERIMENTEEL GEDEELTE

### A. BEREIDING DER KOOLPREPARATEN.

#### 1. *Actieve suikerkool.*

Deze werd in het begin gemaakt uit saccharose, die uit alcohol omgekristalliseerd was, later uit een speciaal preparaat [1]) van zeer laag aschgehalte (0.001—0.002 %).

De suiker werd allereerst verkoold. Dit geschiedde in porties van telkens 50 Gr. in een kroes van kwarts, die in een electrischen oven verhit werd. Bij ca. 200° begon de ontleding. Voortdurend omroerend lieten wij de temperatuur langzaam oploopen, waarbij de massa, steeds gasbellen ontwikkelend, donkerder en viskeuser, tenslotte hard en zwart werd. Bij 350°—400° werd dan nog eenigen tijd verhit tot er weinig of geen empyreumatische dampen meer ontstonden. Eindproduct was een harde, eenigszins glanzende kool. Uit 50 gr. suiker ontstond 12.2-12.3 gr.; 5 gr. gaf bij verbranding 6.8 mgr. asch, d. i. een aschgehalte van 0,01 %.

Activeering.

Goed adsorbeerende kool van laag aschgehalte uit suiker werd het eerst gemaakt door BARTELL en MILLER,[2]) door toepassing van de in den oorlog tot ontwikkeling gekomen activeeringsmethoden. Deze komen neer op het

[1]) Wij kregen dit door bemiddeling van Dr. P. HONIG van de ALG. NORIT-MAATSCHAPPIJ; aan beiden zeggen wij hiervoor onzen dank.

[2]) loc. cit. pag. 39.

verhitten van de ruwe kool in een chemisch actief gasmedium, zooals lucht, waterdamp of koolzuur bij een temperatuur, die men moet regelen naar de keuze van het gas, en bijv. voor koolzuur optimaal ca. 1000° is. Verhitten in een chemisch inert gas heeft geen uitwerking.[1]) Men krijgt den indruk, dat het wezen van deze activeering primair bestaat in een vergrooting van het oppervlak van de kool. Het oxydeerende gas zal in het inhomogene materiaal den weg van den geringsten weerstand zoeken en de kool op onregelmatige wijze aantasten, zoodat op het oppervlak der kooldeeltjes a.h.w. een uiterst grillig berglandschap van moleculaire dimensies gevormd wordt, vol holen en gaten. Het inwendige der deeltjes blijft voorloopig onaangetast. Dit beeld impliceert tevens, dat niet het geheele oppervlak gelijkwaardig zal zijn wat betreft het attractievermogen voor adsorptiva: een C-atoom op een ,,bergtop'' zal een grooter strooiveld hebben dan een in een vlak gedeelte, in een ,,dal'' zal een vreemd molecuul zeer sterk gebonden worden. Ook zullen de hoeveelheid en de dimensies der ,,holen'' zich doen gelden [2]). Naast oppervlaktevergrooting is er dus ook differentiatie.

Bartell en Miller activeerden hun suikerkool door verhitting in een niet geheel afgesloten kwartskroes op een Meker-brander. Een juiste mate van afsluiting was hierbij essentieel: ,,When the crucibles and covers were not close fitting, too much air entered during the heating and the charcoal was entirely burned up during the 24 hours. When they fitted too closely, the charcoal was not activated.'' Ook werd, zooals te verwachten was, de bovenlaag van de kool, die het meest aan de toetredende zuurstof was blootgesteld, het meest geactiveerd. Bij een verhittingsduur van enkele dagen brandde een derde tot

---

[1]) P. Honig, diss. Delft 1925. Zie over activeering ook: Lamb, Wilson en Chaney, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 420 (1919), A. B. Ray, Chem. Met. Eng. 1923, 982.

[2]) cf. Herbst's ,,Ultraporosität'' loc. cit. pag. 55, zie ook H. Freundlich, Kapillarchemie 3e dr. pag. 295 en Honig, diss. pag. 57.

de helft van de kool op. Deze methode van BARTELL en MILLER, hoewel toereikend gebleken voor het pionierswerk van deze onderzoekers, is toch op den duur niet bevredigend.

Wij hebben daarom getracht tot een methode te komen, die op gemakkelijk reproduceerbare wijze een gelijkmatig en goed actief product geeft.

## Bepaling der activiteit.

Van de proeven, die wij met dit doel deden, volgt hieronder een overzicht. Bij BARTELL en MILLER voelden wij het als een lacune, dat geen opgaven worden gedaan, waaruit de juiste graad van activeering van hun kool duidelijk wordt. Wij hebben steeds als maat voor de activiteit het adsorptievermogen voor jodium bepaald, dit naar het voorbeeld van HONIG, die de adsorptie van jodium het meest geschikt vond voor een snelle orientatie omtrent het adsorbeerend vermogen, hoewel dit voor een volledige adsorptiekarakteristiek zeker niet voldoende is. [1]) De bepalingen geschiedden op deze wijze: 0.25 of 0,5 gr. kool werd met 50 cc. jodiumoplossing van verschillende concentratie gedurende ca. 15 minuten af en toe geschud. De jodiumoplossingen werden gemaakt door verdunning van een $^1/_{10}$ normaal oplossing, 25 gr. KI per liter bevattende. Dan werd in het filtraat (waarbij de eerste ca. 20 cc. werden verworpen) door titratie met $^1/_{10}$ of $^1/_{50}$ N. thiosulfaat de evenwichtsconcentratie bepaald. Tevoren was gecontroleerd, dat door de filtratie geen fout ontstond. Ook hebben wij het door DAVIS gesignaleerde tijdeffect bij de adsorptie van jodium nagegaan om te zien, of dit onze bepalingen zou kunnen beinvloeden. Hiertoe werd een aantal stopfleschjes, elk 1 gr. MERCK's „Carbo med. neu" en 100 cc. $^1/_{10}$ norm. jodiumoplossing bevattend, tegelijk ingezet en na verschillende tijden geanalyseerd. Hieronder volgt het resultaat:

---

[1]) cf. H. R. KRUYT en C. F. VAN DUIN loc. cit. pag. 26.

| gefiltreerd na | 25 cc. verbruiken cc. $^1/_{50}$ N. thio. |
|---|---|
| 15 min. | 22.25 |
| 30 min. | 22.11 |
| 60 min. | 22.11 |
| 2 uur. | 21.72 |
| 14 uur. | 21.25 |

Er blijkt dus inderdaad een langzame toename der adsorptie te bestaan, maar, zooals ook uit de proeven van DAVIS [1]) te verwachten was, van zoo geringe grootte, dat zij bij onze bepalingen, waarbij steeds na juist 15 min. met de filtratie begonnen werd, geen onregelmatigheden kon veroorzaken.

De ruwe suikerkool werd in een agaten mortier fijngemaakt en op een bepaalde korrelgrootte uitgezeeft (tusschen ca. 2 en 0.2 mm. diameter). Het adsorptievermogen was heel gering, waarbij te verwachten was, dat het merkbaar zou toenemen met afnemende korrelgrootte, omdat van een inwendig oppervlak bij niet geactiveerde kool nauwelijks sprake zal zijn. Bij een vergelijking van de uitgezeefde en de door de fijne zeef doorgegane kool bleek dit inderdaad het geval, [2]) zooals uit het onderstaande blijkt (cf. fig. 4):

| Ruwe suikerkool, grof | | | Ruwe suikerkool, fijn | |
|---|---|---|---|---|
| Beginconc. in m.aeq. I per liter | Eindconc. | Geads. in m.aeq. per gram kool | Eindconc. | Geads. |
| 100 | 97.2 | 0.28 | 96.0 | 0.40 |
| 75 | 72.6 | 0.24 | 71.0 | 0.40 |
| 50 | 47.6 | 0.24 | 46.4 | 0.36 |
| 25 | 23.4 | 0.16 | 22.3 | 0.27 |

[1]) DAVIS, Journ. Chem. Soc. **91**, 1666 (1907). Deze werkte met organische oplosmiddelen.

[2]) Hetzelfde is gevonden door OGAWA (loc. cit. pag. 15) en door HONIG (diss. pag. 55) voor methyleenblauw. Volgens de laatste is dit een eigenaardigheid van het methyleenblauw.

Proeven over activeering.

Voor de activeering werd van de ruwe kool telkens ca. 5 gr. in een tweetal schuitjes van porcelein of kwarts gebracht, en deze werden achter elkaar in een kwartsbuis geschoven, die in een electrischen oven werd verhit. Als activeerend gas kozen wij geen lucht of stoom, maar koolzuur, hoewel dit de hoogste temperatuur eischt, uit de overweging, dat hiermede een mogelijke opname in het kooloppervlak van stikstof of waterstof werd buitengesloten. De snelheid van den gasstroom was bij alle proeven ca. 8 liter per uur overeenkomend met ca. 300 gasbellen per minuut in een steeds gebruikte zelfde waschflesch. De met een thermo-element gemeten temperatuur was 900°. De kool werd door langzaam inbrengen der schuitjes geleidelijk op deze temperatuur gebracht, waarbij steeds een rijkelijke ontwikkeling van empyreumatische dampen optrad. Hieronder geven we de resultaten der adsorptiemeting aan kool, die aldus gedurende resp. 1, 3 en 10 uur was geactiveerd:

duur der activeering:

| 1 uur | | 3 uur | | 10 uur | |
|---|---|---|---|---|---|
| c | x/m | c | x/m | c | x/m |
| 79.8 | 2.52 | 52.8 | 4.72 | 41.2 | 5.88 |
| 52.0 | 2.30 | 31.8 | 4.32 | 24.0 | 5.10 |
| 30.4 | 1.96 | 11.9 | 2.62 | 10.5 | 2.90 |
| 8.2 | 1.68 | 5.5 | 1.41 | 4.3 | 1.64 |

Hier en in de volgende tabellen stelt voor:
c. . . . . eindconcentratie Iodium in m.aeq. per liter.
x/m. . . . geadsorbeerde hoeveelheid in m.aeq. per gram kool.
In de grafieken echter is:
x/m .... geadsorbeerde hoeveelheid in $\frac{\text{m.aeq.}}{10}$ per gram.

Uit fig. 4, waarin ook de lijn voor de niet geactiveerde kool is opgenomen, blijkt de toename der activiteit.

Door de C.M.N., waarmee de volgende waarden werden gevonden, werd deze intusschen nog zeer overtroffen:

C. M. N.

| c | x/m |
|---|---|
| 17 | 8.30 |
| 4.3 | 7.17 |
| 3.0 | 4.70 |
| 0.4 | 2.46 |

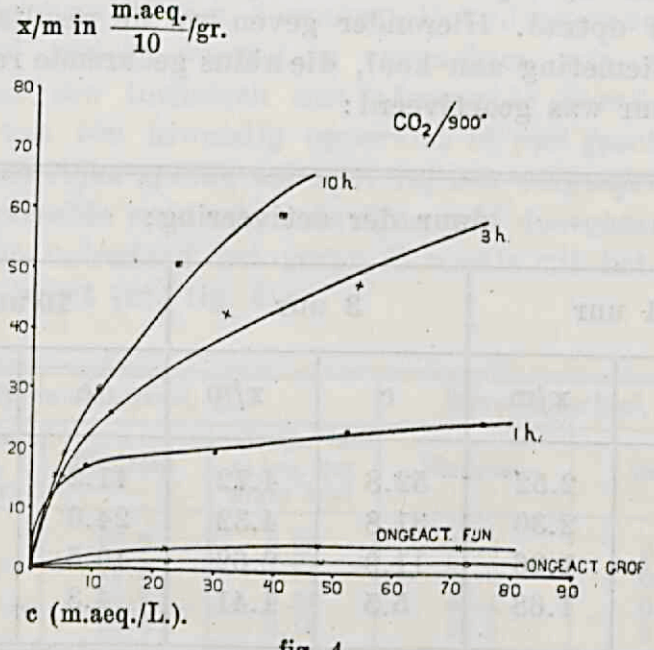



fig. 4.

Daar het ons voorkwam, dat 900° een te lage temperatuur was voor een intensieve activeering met $CO_2$ en wij met den oven, dien wij aanvankelijk ter beschikking hadden, geen hoogere konden bereiken, gingen wij over

tot een mengsel van koolzuur en zuurstof. Dit werd gemaakt door menging van twee regelbare stroomen der beide gassen. Het bleek moeilijk om deze regeling zoo te houden, dat een mengsel van geheel constant blijvende samenstelling resulteerde. Daarom werd steeds door analyse het $O_2$ percentage gecontroleerd en de variaties zijn bij de onderstaande proeven aangeteekend. Eveneens vindt men er vermeld de bijbehoorende opbrengsten aan geactiveerde kool, een maat dus, voor wat er bij het activeeringsproces werd weggeoxydeerd. De temperatuur bij deze proeven was 800° (cf. fig. 5).

| Duur der activeering: | 1 uur. | | 2 uur. | | 3½ uur. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ gehalte v.h. gas: | 26.4—27.4% | | 27.4—26.2% | | 27—30% | |
| Opbrengst aan kool: | 59.2% | | 45.2% | | 30.4% | |
| | c | x/m | c | x/m | c | x/m |
| | 64.4 | 3.56 | 55.2 | 4.96 | 52.2 | 5.56 |
| | 34.0 | 3.20 | 28.2 | 4.36 | 25.2 | 4.96 |
| | 12.2 | 2.56 | 11.1 | 2.78 | 9.0 | 3.20 |
| | 4.2 | 1.66 | 3.9 | 1.72 | 4.1 | 1.68 |

De toename der activiteit was dus niet zooveel grooter dan die bij de vorige proeven. Ook was er in verband met de opbrengst een sterkere activeering te verwachten geweest. De oorzaak van deze betrekkelijk geringe effectiviteit bleek daarin te liggen, dat de kool in het voorste schuitje veel sterker werd geactiveerd en afgebrand dan die in het tweede, blijkbaar door verbruik van de zuurstof uit den gasstroom. Bij een afzonderlijke behandeling van de kool uit het eerste en uit het tweede schuitje werd het volgende gevonden (cf. fig. 6).

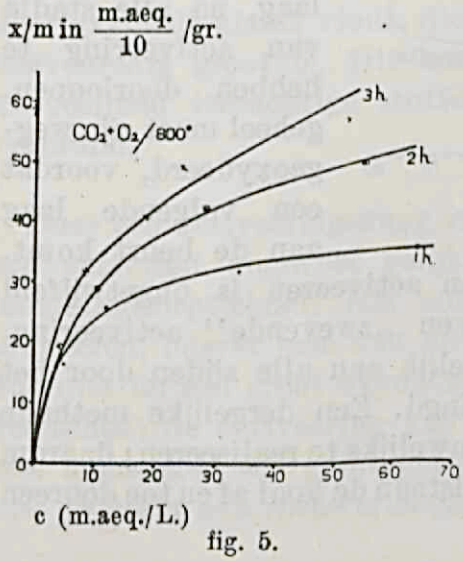



fig. 5.

| 1e schuitje opbrengst 44,7 % | | 2e schuitje opbrengst 60 % | |
|---|---|---|---|
| c | x/m | c | x/m |
| 56.8 | 4.64 | 70.0 | 2.00 |
| 29.0 | 4.20 | 42.6 | 1.48 |
| 9.2 | 3.16 | 19.0 | 1.20 |
| 4.7 | 1.56 | 7.6 | 0.98 |

Duidelijk blijkt hieruit het groote verschil. Zelfs was de kool in het eerste schuitje zelf ook niet regelmatig afgebrand, maar aan de voorzijde veel sterker dan achterin.

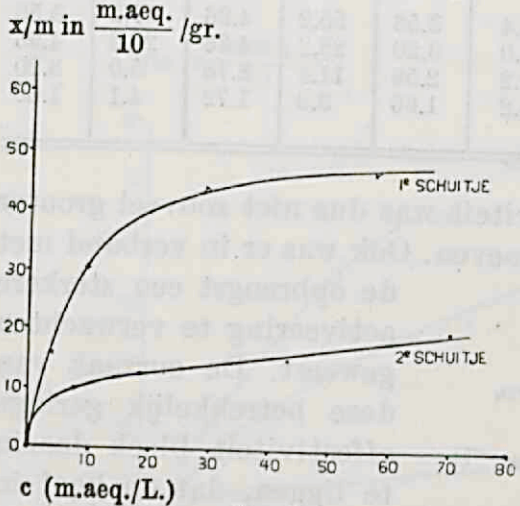



fig. 6.

Niet alleen dat men zoo een ongelijkmatig product krijgt, de methode is ook heel oneconomisch doordat, ruw gesproken, eerst de bovenste laag, na alle stadia van activeering te hebben doorloopen, geheel moet zijn weggeoxydeerd, voordat een volgende laag aan de beurt komt. De meest ideale wijze van activeeren is ongetwijfeld de door HONIG [1]) beschreven ,,zwevende'' activeering, waarbij alle deeltjes gelijkelijk aan alle zijden door het activeerende gas zijn omringd. Een dergelijke methode was echter voor ons doel nauwelijks te realiseeren; daarom hebben wij ermee moeten volstaan de kool af en toe dooreen te mengen.

[1]) P. HONIG, diss. pag. 25.

Inmiddels hadden wij de beschikking gekregen over een Heraeus-oven, die veroorloofde bij hoogere temperatuur te werken. Wij keerden terug tot koolzuur en kozen 950° als activeeringstemperatuur [1]). Wij namen nu maar één schuitje, ca. 2,5 gr. kool bevattende. Telkens na 10 min. werd het schuitje uit het heete gedeelte van de buis gehaald, en na eenig afkoelen in de $CO_2$-stroom werd de kool, door het schuitje leeg te maken en opnieuw te vullen, dooreengemengd. Hieronder volgen de, nu bevredigende, resultaten (cf. fig. 7).

| Duur der activeering: Opbrengst aan kool: | 2 × 10 min. 66% | | 3×10 min. 62% | | 6×10 min. 54% | | 12×10min. 38% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | c | x/m | c | x/m | c | x/m | c | x/m |
| | 62.25 | 2.95 | 51.0 | 5.80 | 37.75 | 9.05 | 21.0 | 11.8 |
| | 36.5 | 2.70 | 24.5 | 5.10 | 14.05 | 7.19 | 6.8 | 8.64 |
| | 13.9 | 2.22 | 17.9 | 3.42 | 3.55 | 4.29 | 2.3 | 4.53 |
| | 4.55 | 1.39 | 4.55 | 1.39 | 2.8 | 1.94 | 0.9 | 2.32 |

Aangaande de opbrengst merken wij op, dat met de toenemende activeering een geleidelijke gewichtsafname door oxydatie plaats vindt, die alleen in de eerste periode onevenredig groot is. Dit komt doordat dan in groote hoeveelheid teerachtige stoffen worden uitgestooten of verbrand.

Door een activeeringsduur van 2 uur bereikten wij dus een activiteit ongeveer gelijk aan die van een goede handelsadsorptiekool. Het zou interessant zijn eens te probeeren, hoever men met een aschvrij materiaal (waar dus niet bij een groot oxydatieverlies de asch gaat overheerschen) de activeering kan opdrijven. Voor ons doel was intusschen een gelijkmatig geactiveerd product van niet te klein adsorptievermogen toereikend, waaraan een

[1]) Wij gingen niet hooger, omdat bij 1000° de rekristallisatie (grafitiseering) van de amorfe kool merkbaar begint te worden.

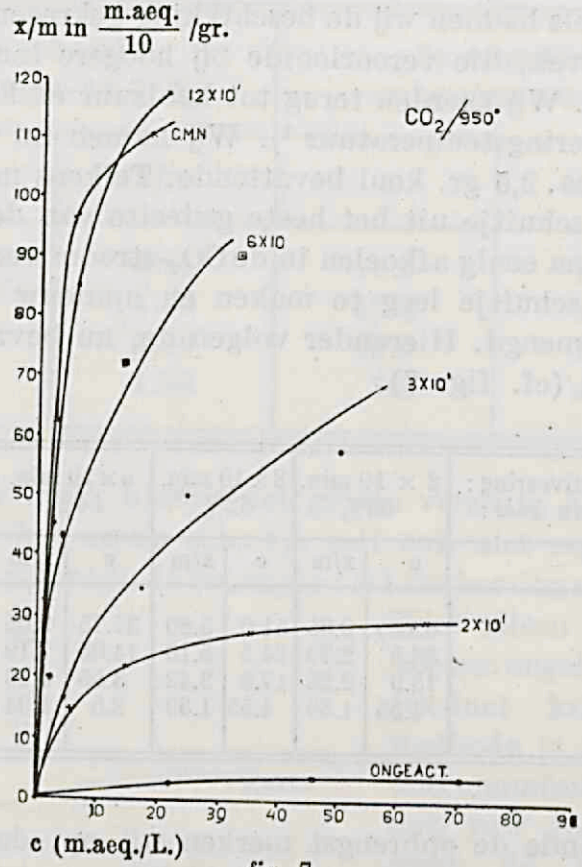



fig. 7.

als bovenbeschreven gedurende 6 × 10 min. geactiveerd product beantwoordde, zoodat wij verder dezen activeeringsduur gebruikten.

### Verdere bewerking van de kool.

De aldus geactiveerde kool was gemiddeld grover van korrel dan het gezeefde uitgangsproduct, doordat de fijnere deeltjes met hun relatief grooter oppervlak het snelst werden weggeoxydeerd. Maar voor het tot stand komen van een eenigszins houdbare suspensie is de aanwezigheid van een voldoend aantal deeltjes met een diameter van minder dan ca. 1μ noodzakelijk. De geactiveerde kool werd tot deze fijne verdeeling gebracht door wrijven in een agaten mortier, bijv. werd een portie van

ca. 1/3 gr. gedurende 3 uur gewreven. Later gebruikten wij met goed resultaat een automatisch aangedreven mortier, geconstrueerd door de firma NELLES & Co. te Meissen. Om verontreiniging door invallend stof etc. te voorkomen werd door ons nog aan de agaten stamper een nikkelen beschermingsplaat bevestigd, terwijl het geheele toestel in een glazen kastje werd opgesteld.

Het fijne poeder werd nu nog eens onderworpen aan een na-activeering van 5 × 3 minuten, onder dezelfde condities. Wij overwogen nl. de mogelijkheid, dat door het fijnwrijven der korreltjes deeltjes waren gevormd, wier oppervlak van andere geaardheid was dan dat van de oorspronkelijke, doordat bij hen het minder of in 't geheel niet aangetaste binnenste der grootere deeltjes tot buitenkant was geworden. Al dadelijk bleek, dat er grond was voor deze veronderstelling, doordat er bij 't begin van het na-activeeren wederom flinke hoeveelheden teerachtige stoffen vrijkwamen. Later vonden wij trouwens, dat de kool, die tevoren negatief was, door dit na-activeeren positief werd.

Vervolgens werd het koolpoeder op een BÜCHNER-trechtertje gewasschen met heet geleidingsvermogenwater. De geringe hoeveelheid asch, die de kool bevatte, bestond namelijk voor het grootste deel uit alkalicarbonaat en men mocht verwachten, dat dit zich — voor zoover althans in het oppervlak aanwezig — zou laten uitwasschen. Inderdaad bleek, dat het suikerkoolpoeder aan dubbel-gedestilleerd water een spoor alkali afstond, hetgeen zich manifesteerde in een nauwelijks merkbare tintverandering van den toegevoegden indicator[1]). Het was hierbij noodig onder volkomen uitsluiting van koolzuur te werken, waarvoor wij een speciale methodiek toepasten. Na het wasschen liet de kool de $P_H$ van gedestilleerd water volkomen onveranderd.

Het zoo bereide koolpoeder werd in een stopflesch bewaard. De telkens voor het maken van een hoeveelheid

[1]) Geneutraliseerd Broomthymolblauw, cf. I. M. KOLTHOFF, Biochem. Z. **168**, 110 (1926).

suspensie noodige portie werd na het afwegen, kort voor het gebruik, nog eens in koolzuur bij ca. 600° uitgegloeid om evt. bij het hanteeren geadsorbeerde dampen te verwijderen. Door in een vacuumexsiccator eenige malen te evacueeren, waarbij telkens $CO_2$-vrije lucht werd toegelaten, werd het geadsorbeerde koolzuur verwijderd.

### 2. *Zuivering van aschhoudende kool.*

Terwijl wij in het bovenstaande uitgingen van zuivere suikerkool, die wij activeerden en fijn wreven, konden wij ook geschikt suspensiemateriaal verkrijgen door geactiveerde, fijn verdeelde, handelskool te zuiveren. Zooals reeds vermeld [1]) is, bleek nl. dat bijv. C.M.N. (,,carbo medicinalis neu''), die in water gebracht snel bezinkt, door intensief wasschen met gedestilleerd water een steeds beter stabiele suspensie in water levert. Het ruwe handelsproduct had een aschgehalte van 1.9%. Na 30 maal decanteeren met gedestilleerd water en 20 maal opkoken met heet dubbel-gedestilleerd water was het aschgehalte verminderd tot 0.6% De zoo gezuiverde kool gaf een goede suspensie.

Tot een systematisch reduceeren van het aschgehalte tot een orde van grootte als dat van de ,,aschvrije'' suikerkool, kwamen wij later naar aanleiding van MILLER's publicatie van ,,A method for the purification of adsorbent charcoal'' [2]). Het voordeel van dezen weg is, dat hij gemakkelijker voert tot de bereiding van ruimere hoeveelheden fijn materiaal, daar zelfs bij automatische aandrijving het fijnwrijven in een mortier een langzame methode is. Miller stelt voorop, dat uit de literatuur blijkt, dat pogingen om de asch uit adsorptiekool te verwijderen door extractie nimmer eenig succes hadden. In haar algemeenheid is deze bewering intusschen niet juist.

MILLER werkte nu een nieuwe methode uit ,,die tot basis heeft het gebruik van fluorwaterstofzuur'' en waarmede

[1]) cf. pag. 5.

[2]) E. J. MILLER J. phys. Chem. **30**, 1031 (1926).

het hem gelukte bij allerlei verschillende adsorptiekoolsoorten het aschgehalte tot op enkele 100ste % te reduceeren. MILLER gaat in 't kort aldus te werk: de kool wordt met HF afgerookt, tweemaal met geconcentreerd zoutzuur geëxtraheerd en dan met gedestilleerd water. Indien dit nog niet voldoende is, wordt daarna de kool gedroogd en bij 900—1000° gegloeid, om dan nog eens aan dezelfde behandelingen te worden onderworpen, enz.

Wij hadden een tweetal bezwaren tegen deze methode.

Ten eerste dat zij, doordat zij niet logisch is beredeneerd, ongetwijfeld niet voor alle gevallen den kortsten weg geeft. Het is alsof MILLER aan het HF een soort van magische werking toekent, terwijl het specifiek is ter verwijdering van het aanwezige kiezelzuur. In welke mate de reiniging zich laat differentieeren door rekening te houden met den aard van de aschbestanddeelen toonen onderstaande proeven. De asch van de hiervoor gebruikte C.M.N. bevat voornamelijk $CaSO_4$, dan $Fe_2O_3$ en $SiO_2$. Men mocht dus verwachten, dat de asch te verwijderen was door een achtereenvolgende behandeling met water, HCl en HF.

| | Verbrande kool gr. | Geeft asch in mg. | % asch |
|---|---|---|---|
| oorspr. C.M.N. ..... | 2.06 | 39.2 | 1.9 |
| deze, intensief met gedest. water gewasschen ..... | 1.70[5] | 10.— | 0.6 |
| de vorige, eenige malen met HCl geëxtraheerd ..... | 3.11[5] | 6.5 | 0.21 |
| de vorige, nog 2 maal met HCl geëxtraheerd ..... | 2.82 | 5.9 | 0.21 |
| de vorige, met HF afgerookt. .... | 3.06 | 4.0 | 0.13 |
| de vorige, nog eens met HF afgerookt | 2.53 | 3.2 | 0.13 |
| de vorige, behandeld met HCl .... | 3.46 | 2.0 | 0.06 |
| de vorige, nog 2 maal met HCl behandeld en intensief met ged. water gewasschen ..... | 2.77 | 1.7 | 0.06 |

Duidelijk blijkt welk een klein deel van de asch door het HF wordt weggenomen. Ook MILLER's benedengrens is als regel 4—6 honderste percent; dit hangt waarschijnlijk samen met het feit — door MILLER experimenteel gevonden — dat het binnenste, speciaal van de grovere deeltjes, niet voor de extractie toegankelijk is.

Een tweede bezwaar van MILLER's methode was voor ons de ingeschakelde verhitting op hooge temperatuur, daar dit naar onze ervaring het kolloidchemische karakter van de kool veranderde. Intusschen is deze verhitting een sterk agens voor de zuivering, door de ontsluiting van allerlei moeilijk oplosbare verbindingen als phosphaten, sulphaten, enz. Zoo kwam bij hooge verhitting van MERCK's C.M.N. steeds veel $SO_2$ vrij door reductie van het calciumsulfaat. Nu wij later vonden, dat de kool willekeurig positief of negatief gemaakt kan worden, geldt dit bezwaar niet meer en zouden wij deze volgorde rationeel achten: verhitting op 1000°, extractie met HCl en zoo noodig afrooken met HF (juist het omgekeerde dus als bij MILLER).

## B. KATAFORESEMETINGEN.

### 1. *Ultramikroskopische kataforese.*

Het voornaamste, dat wij over onze ervaringen met de cuvet volgens VAN DER GRINTEN te vermelden hebben, is reeds eerder gezegd. Hier mogen nog eenige technische bijzonderheden volgen.

Over de cuvet zelf, het schoonmaken etc., haar practische voor- en nadeelen zij verwezen naar de publicaties van VAN DER GRINTEN [1]) en volgende gebruikers, in 't bijzonder HUIZING.[2])

Essentieel is bij de bepaling der kataforesesnelheid volgens VAN DER GRINTEN de veronderstelling, dat in het

[1]) loc. cit. pag. 10.
[2]) loc. cit. pag. 11.

midden van de cuvet de vloeistof stilstaat, zoodat de daar gemeten snelheid der kolloide deeltjes inderdaad hun onaangetaste kataforetische snelheid is. Dit stilstaan van het water in het midden zou het gevolg zijn van een toevallige compensatie van de electrosmotische waterbeweging en tegenwerkende capillaire krachten. VAN DER GRINTEN kwam tot deze conclusie op grond van metingen aan glassuspensies, gemaakt uit glas van dezelfde soort als die, waaruit de cuvet bestond. De strekking van deze kunstgreep was, dat nu de beide potentiaalsprongen, nl. de voor de electrosmose verantwoordelijke aan den cuvetwand en die aan de deeltjes, identiek waren, en bij een combineeren van de voor beide verschijnselen geldende formules tegen elkaar konden wegvallen. VAN DER GRINTEN vond nu, dat bij zulke suspensies de gemeten snelheid der deeltjes aan den wand de helft was van die in het midden der cuvet. Theoretisch volgt hieruit, dat in het midden de gemeten snelheid gelijk is aan de ware kataforesesnelheid.

Bij het begin van onze proeven hebben ook wij eenige metingen gedaan met glassuspensies en zagen daarbij de ervaringen van VAN DER GRINTEN bevestigd. De fout ligt dus waarschijnlijk op de een of andere wijze bij de gebruikte formules, bij die van HELMHOLTZ voor de electrosmose, of bij die van HÜCKEL voor de kataforesesnelheid.

Van de snelheidsverdeeling in de cuvet geven onderstaande proeven een goed beeld. Op verschillende hoogten van de cuvet werden metingen met suikerkool gedaan, eerst in gedestilleerd water, dan in een drietal HCl concentraties. Elk cijfer geeft het gemiddelde van telkens ca. 10 metingen in elke richting van den stroom.

| Dispersie-vlst.: | ged. water | | 0.56 m. mol HCl | | 2.25 m. mol HCl | | 5.6 m. mol HCl | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. v. d. cuvet: | 3 | | 18 | | 2 | | 8 | |
| Hoogte v.d. cuvet: | $21\frac{1}{2} \times 50\,\mu$. | | $13\frac{3}{4} \times 50\,\mu$. | | $16 \times 50\,\mu$. | | $14 \times 50\,\mu$. | |
| | h | v | h | v | h | v | h | v |
| | 0 | + 3.9 | 0 | + 2.8 | 0 | +klein | 0 | + zeer klein |
| | 2 | zeer klein | 1 | + 1.3 | 2 | — 1.7 | 2 | — 1.2 |
| | 4 | — 4.9 | 2 | — 1.7 | 4 | — 2.3 | 4 | — 1.7 |
| | 6 | — 6.8 | 3 | — 3.4 | 6 | — 3.0 | 7 | — 2.2 |
| | 8 | — 9.4 | 4 | — 4.9 | 8 | — 3.4 | 12 | — 1.2 |
| | $10\frac{3}{4}$ | — 9.9 | 5 | — 5.1[5] | 10 | — 2.9[5] | 14 | + zeer klein |
| | 12 | — 9.9 | 6 | — 6.1[5] | 12 | — 2.3 | | |
| | 14 | — 7.7 | $6\frac{7}{8}$ | — 6.4 | 16 | +klein | | |
| | 16 | — 6.0 | 8 | — 5.9 | | | | |
| | 18 | — 3.5 | 9 | — 5.3 | | | | |
| | 20 | zeer klein | 10 | — 4.9 | | | | |
| | $21\frac{1}{2}$ | + 3.9 | 11 | — 3.2 | | | | |
| | | | 12 | — 1.6 | | | | |
| | | | $15\frac{3}{4}$ | + 3.4 | | | | |

h is hoogte in de cuvet als veelvouden van 50 $\mu$.
v is gemeten snelheid in $\mu$/volt/cm./sec.

In de grafiek (fig. 8) geeft de abscis ten eerste de hoogte in de gebruikte cuvetten, terwijl op de ordinaat de bijbehoorende gemeten snelheden staan. Ten tweede geeft de abscis de HCl concentraties. Hiervoor werden de krommen zoo verschoven, dat het midden van elke kromme telkens bij de bijbehoorende HCl concentratie ligt. De bovenste stippellijn stelt dus voor de afname der snelheid in het midden der cuvet (ware kataforesesnelheid volgens de theorie), de onderste het verloop van de snelheid langs de wanden. Deze laatste is de algebraische som van de electrosmotische snelheid van het water en de kataforesesnelheid der deeltjes. Wij hebben deze meestal in onze metingen betrokken, omdat wij, indien de theorie der cuvet juist was, op die manier gemakkelijk meteen een beeld van de ladingsveranderingen van den glaswand zouden hebben verkregen.

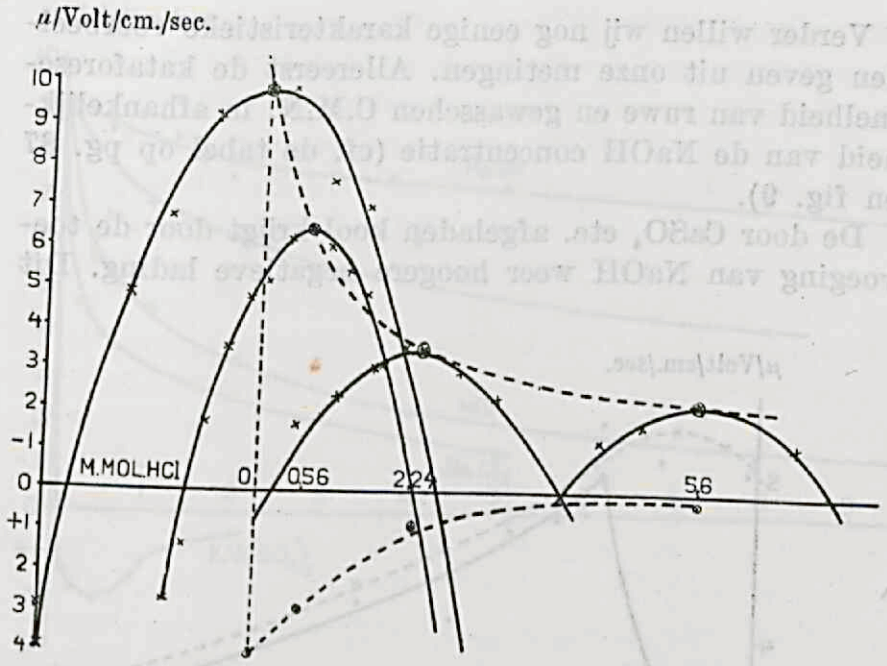



fig. 8.

„Carbo med. neu", Merck.

| m.mol NaOH. | kataforesesnelheid in μ/Volt/cm./sec. | |
|---|---|---|
| | ruwe kool | gewasschen kool |
| 0 | 2.3 | 5.1 |
| 0.15 | 2.4 | 5.0 |
| 0.3 | 2.9 | 4.9 |
| 0.6 | 2.9 | 5.4 |
| 1.25 | 3.6 | 5.1 |
| 1.9 | 5.0 | 5.3 |
| 2.5 | 4.7 | 4.9 |
| 3.1 | 4.6 | 4.7 |
| 3.75 | 4.1 | — |
| 5 | 4.25 | 4.3 |
| 10 | 4.2 | 3.8 |
| 20 | 3.1 | 3.0 |

Verder willen wij nog eenige karakteristieke voorbeelden geven uit onze metingen. Allereerst de kataforesesnelheid van ruwe en gewasschen C.M.N. in afhankelijkheid van de NaOH concentratie (cf. de tabel op pg. 87 en fig. 9).

De door $CaSO_4$ etc. afgeladen kool krijgt door de toevoeging van NaOH weer hoogere negatieve lading. Dit

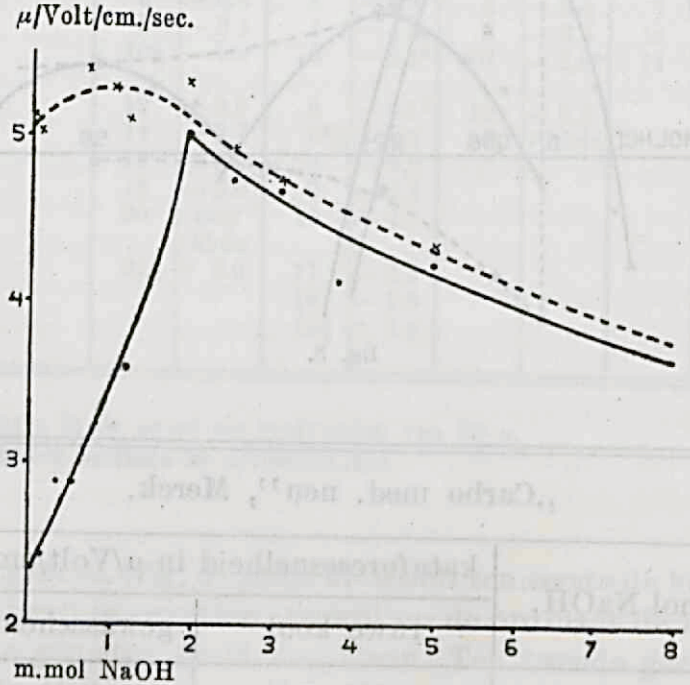



fig. 9.

effect is ongetwijfeld reëel, daar het ook optrad bij eenige metingen, die wij deden met de cuvet van KRUYT en VAN ARKEL[1]) en met de makromethodiek.

De kataforese van fijngewreven en niet nageactiveerde suikerkool (afkomstig van Dr. KOLTHOFF) gaf een beeld, zooals dit van een negatief sol te verwachten was (Zie fig. 10). Ook blijkens de vlokkingswaarde was deze kool negatief.

---

[1]) H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL, Kolloid Z. **32**, 91 (1923).

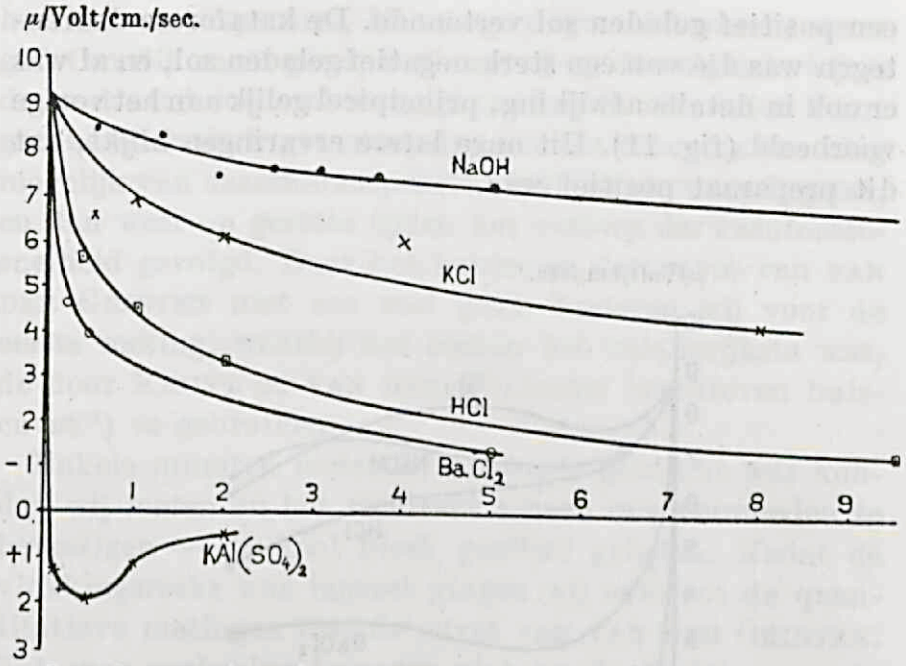



fig. 10.

Het meest opmerkelijke is de abnormaal hooge waarde van de kataforesesnelheid der kool in zuiver water. Steeds vonden wij bij suikerkool dergelijke hooge snelheden meestal 9—10 μ/Volt/cm. De eenige zoo groote waarden, die we in de literatuur ontmoetten, afgezien van metingen met deze zelfde cuvet, zijn die van LIMBURG [1]) bij door $K_2CO_3$ opgeladen olie-emulsies. In een door FREUNDLICH[2]) gegeven tabel van kataforesesnelheden is de hoogste waarde 4μ. De laagste snelheid, die wij aan suikerkool gemeten hebben was 6 μ, nl. aan een door Dr. KOLTHOFF in stikstof gegloeid preparaat. Een positieve kataforetische lading van kool in zuiver water vonden wij in deze cuvet geen enkele maal.

Hierna hebben wij metingen gedaan aan een suspensie, die wel nageactiveerd was, en die het vlokkingsbeeld van

[1]) H. LIMBURG, Diss. Delft, 1925, pag. 22.
[2]) H. FREUNDLICH, kapillarchemie 3e dr. pag. 349.

een positief geladen sol vertoonde. De kataforese daarentegen was die van een sterk negatief geladen sol, en al was er ook in details afwijking, principieel gelijk aan het vorige voorbeeld (fig. 11). Uit onze latere ervaringen blijkt, dat dit preparaat positief was.

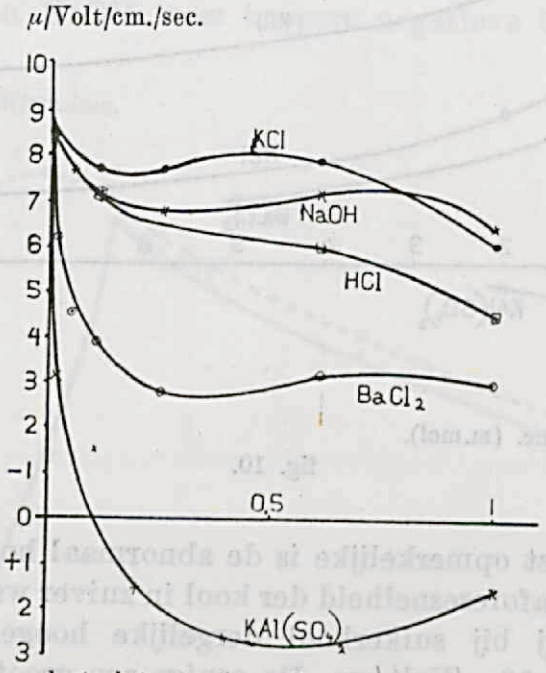



fig. 11.

Ook de aan den wand gemeten snelheden vertoonden niets, wat er op kon wijzen, dat we hier niet een negatief maar een positief sol hadden.

Hoe deze tegenstelling tusschen de kataforese en de vlokking tot een ontknooping kwam, hebben wij reeds vermeld [1]). Het gedrag t.o.v. electrolyten van verschillende valentie bleef steeds dat van een positief sol. Tenslotte meenden wij de eenige uitkomst te zien in de mogelijkheid, dat de lading van de kool met den tijd veranderde, waarbij het feit, dat wij onze kataforesemetingen meestal gedaan

[1]) cf. pag. 12.

hadden aan suspensies, die eenige dagen oud waren, steun gaf. Om dit na te gaan, werkten wij op de volgende wijze: de kool werd zoo snel mogelijk na het in het water brengen kataforetisch gemeten, dan werden eveneens zoo vlug mogelijk van dezelfde suspensie vlokkingsproeven ingezet, en dan weer op gezette tijden het verloop der kataforesesnelheid gevolgd. Daar het hanteeren der cuvet van VAN DER GRINTEN niet zoo snel gaat, besloten wij voor de eerste meting, waarbij het teeken het belangrijkste was, de door KRUYT en VAN DER WILLIGEN beschreven buiscuvet [1]) te gebruiken.

Enkele minuten nadat de suspensie gemaakt was konden wij meten en het resultaat scheen ons vermoeden te bevestigen — de kool bleek positief geladen. Nadat de vlokkingsreeks was ingezet gingen wij over tot de quantitatieve metingen met de cuvet van VAN DER GRINTEN. Tot onze verbazing bewogen zich nu de deeltjes met de gewone groote snelheid van ca. 9 $\mu$ naar de positieve pool. Dat in den korten tijd die er verloopen was zulk een groote verandering was opgetreden, leek onwaarschijnlijk. Bij herhaling van de meting met de buiscuvet, bleek de kool zich hier nog steeds naar de negatieve pool te bewegen, onmiddellijk daarna in de VAN DER GRINTEN-cuvet, naar de positieve pool. Intusschen had zich bij de vlokking een geheel positief beeld afgeteekend: $K_2SO_4$ vlokte veel sterker dan KCl, enz. Er kon nu wel geen twijfel meer bestaan, dat de VAN DER GRINTEN-cuvet het teeken verkeerd aanwees. Ten overvloede bleek den volgenden dag ook uit een meting met een BURTON-toestel, dat de kool inplaats van een zeer groote negatieve lading een betrekkelijk kleine positieve bezat.

Na dit resultaat hebben wij de metingen met de VAN DER GRINTEN-cuvet opgegeven. Hoewel het op zichzelf zeer interessant zou zijn na te gaan, wat hier precies het stroomingsmechanisme is, hebben wij ons hier niet meer mee bezig gehouden. Om positief geladen deeltjes een dergelijke groote snelheid in de andere richting te geven,

[1]) cf. pag. 12.

moet de terugstrooming in het midden veel grooter zijn dan de door VON SMOLUCHOWSKI voor een geheel gesloten cuvet berekende. Het moet wel, dat capillaire krachten hier een rol spelen. Overigens is ons niet duidelijk, waar de fout ligt in de door VAN DER GRINTEN gegeven afleiding.

## 2. *Makroskopische Kataforese.*

### Methodiek.

Nadat de gebruikte mikromethodiek niet betrouwbaar was gebleken, zijn wij voor het bepalen van de lading van de kool overgegaan tot makroskopische metingen.

Wij hebben gewerkt met de door KRUYT en VAN DER WILLIGEN [1]) aangegeven modificatie der BURTON-methode. Het kenmerkende van deze is, dat de spanning tusschen twee hulpelectroden, die boven de grensvlakken van het sol zijn aangebracht en waarmede de spanning stroomloos kan worden gemeten, gedurende de meting constant gehouden wordt. Als bovenstaande vloeistof wordt het ultrafiltraat gebruikt. Voor bijzonderheden moge naar de oorspronkelijke publicatie verwezen worden.

Het bleek, dat ook de makroskopische kataforese van de kool allerlei complicaties met zich brengt, die nu niet veroorzaakt worden door de methode, maar eerder door het object. Experimenteel immers gaf de methode bij tal van metingen aan objecten als $As_2S_3$- en HgS-solen nooit eenige bezwaren.

Een moeilijkheid leverde de betrekkelijk geringe dispersiteitsgraad van onze suspensies, althans van een zekere fractie der deeltjes. Hierdoor zou gedurende de meting bezinking van het sol kunnen optreden, die weliswaar bij meting aan het stijgende en dalende been beide,

---

[1]) loc. cit. pag. 11. cf. ook L. W. JANSSEN Rec. Trav. Chim. **46**, 739 (1927).

tot op zekere hoogte wordt geëlimineerd, maar ons toch minder gewenscht voorkwam. Dit bezwaar hebben wij vermeden door de suspensie vóór de meting te laten sedimenteeren. Wij lieten ze daartoe in Jena-stopflesschen gedurende 7—10 dagen staan (in den regel één dag voor elke cm. hoogte der vloeistof). Voor de meting werd de suspensie, die nu alleen deeltjes van voldoende fijnheid bevatte, met behulp van een hevel van Jena-glas, waarvan het korte einde 180° was omgebogen, in een andere Jenakolf overgeperst.

Een tweede bezwaar, dat wij steeds ondervonden, was dat grensvlakken onscherp waren. Terwijl bijv. HgS-sol steeds een haarscherpe afscheiding van sol en bovenstaande vloeistof vertoonde, gaf de koolsuspensie onder dezelfde omstandigheden altijd een vaag en verdoezeld grensvlak, dat een preciese aflezing niet veroorloofde. Het is ons niet gelukt dit bezwaar op te heffen. Mogelijk is het geringe soortelijk gewicht van de kool er de oorzaak van. Misschien ook zou het beter zijn een meer geconcentreerde suspensie te gebruiken. Wij gingen altijd uit van $^1/_4$ of $^1/_2$ % suspensie. Door een sterkere, dus zwartere suspensie te nemen, kan men, misschien door het grootere contrast, scherper aflezen.

De grootste moeilijkheid echter leverde een storing, die bij de metingen zelf optrad, in 't bijzonder bij de positief geladen solen. Wij hadden hierbij steeds het verschijnsel, dat aan den positieven kant, dus bij een positief sol in het dalende been, een gedeelte van het sol niet daalde, maar steeg. Meestal was het aspect zoo, dat boven de dalende, zich min of meer scherp afteekenende hoofdmassa zich een lichtere wolk verhief, naar boven spits toeloopend en ijler wordend. Het andere grensvlak stelde zich gedurende de meting juist scherper in. Werden de polen omgedraaid, dan keerden deze verhoudingen ook om, de opstijgende wolk werd a.h.w. naar beneden gezogen tot een scherp grensvlak ontstond, terwijl het andere, eerst scherpe, grensvlak meer en meer vervaagde.

Een elektro-endosmotische waterbeweging langs den

glaswand, waaraan KRUYT en VAN DER WILLIGEN [1]) een soortgelijke storing bij negatieve solen toeschreven, is hier niet goed als de oorzaak te aanvaarden, daar men dan de verhoudingen juist omgekeerd zou verwachten. Verder werkten wij steeds met zoo kleine stroomsterkten, minder dan $^1/_4$ milli-ampère, dat ook gegeven het geringe geleidingsvermogen van onze objecten, de stroomwarmte (die bij dezelfde onderzoekers eveneens storingen veroorzaakte, indien de stroomsterkte te groot werd genomen) evenmin als oorzaak in aanmerking komt. Bovendien geeft deze steeds een gelijke storing aan beide beenen.

Wij moeten dus de oorzaak van dit verschijnsel, dat onze metingen zeer bemoeilijkte, in het midden laten. Voor de aflezingen kozen wij steeds de grens der hoofdmassa van het sol. Inplaats van het ultrafiltraat hebben wij meestal kunnen volstaan met het filtraat door een dicht quantitatief filter (SCHLEICHER & SCHÜLL, No. 589, Blauband), dat de kooldeeltjes in voldoende mate tegenhield.

## Metingen.

Hieronder volgen een aantal van onze metingen aan verschillende preparaten :

1. De oorspronkelijke ruwe C.M.N. had een kleine negatieve lading. Deze is natuurlijk al een heel slecht object voor BURTON-metingen, omdat zij geen stabiele suspensie geeft. Wij konden dus niet laten sedimenteeren, maar moesten de geschudde suspensie dadelijk meten. Bij een aantal herhalingen kon toch met zekerheid tot een kleine negatieve lading geconcludeerd worden. In een geval, waarin wij tenminste eenigszins bepaalde grensvlakken hadden, kwamen wij tot een snelheid van 1.7 $\mu$/Volt/cm./sec.

2. Dezelfde kool geeft met 2 m.mol NaOH een veel betere suspensie, waarvan na eenige dagen staan vastgesteld werd, dat de kataforesesnelheid 3.8 $\mu$ bedroeg.

---

[1]) loc. cit. pag. 11.

3. De uitgewasschen C. M. N., die al in water veel stabieler is, had ook dadelijk een hoogere lading: 2.8 μ. Door deze metingen kon dus de voornaamste conclusie der eerder medegedeelde VAN DER GRINTEN metingen worden bevestigd, nl. dat de verhooging der stabiliteit van suspensies van handelskool door loogtoevoeging of door uitwasschen kan worden toegeschreven aan een verhooging der negatieve lading.

4. Ook de ruwe suikerkool was negatief geladen, snelheid 2.2 μ, en eveneens de eenmaal geactiveerde, die fijn gewreven en niet na-geactiveerd was: 3.7 μ.

5. Positief echter was de suikerkool altijd, wanneer de buitenkant der deeltjes was blootgesteld geweest aan de behandeling met koolzuur bij 950°. De grootte van de lading varieerde echter sterk. Dit staat wellicht in verband met het feit, hetwelk wij pas later vonden, dat nl. de kool bij een temperatuur van 300—400° aan zuurstof blootgesteld weer negatief karakter krijgt. Dit kan een rol gespeeld hebben, wanneer de kool niet voldoende afgekoeld was, als zij uit de $CO_2$-stroom aan de lucht werd gebracht. Eenige voorbeelden zijn : Suikerkool geactiveerd, gepoederd en nageactiveerd 2.6 μ, id. 0,8 μ, ruwe suikerkool, gepoederd en geactiveerd 2.1 μ.

6. MERCK's kool werd op dezelfde wijze positief als de suikerkool. Hierbij maakte het geen principieel verschil of de kool eerst gewasschen en dan gegloeid werd of omgekeerd. In het eerste geval vonden we een snelheid van 1.5 μ. In het tweede geval, wanneer dus de ruwe kool gegloeid werd bij 950° in $CO_2$, kwam er steeds rijkelijk $SO_2$ vrij, door reductie van het $CaSO_4$. Het product leverde geen stabiele suspensie, maar gaf veel alkali af. Na grondig uitwasschen werd ook hier een behoorlijke suspensie verkregen, die gemeten werd. De snelheid was hier merkwaardig laag, tweemaal werd slechts 0.1 μ gevonden.

Het is niet duidelijk, wat deze lage kataforesesnelheden veroorzaakt. Zij zijn zoo klein, dat men er een zeer

geringe stabiliteit bij zou verwachten. Dit is echter geenszins het geval. Met uitzondering van de ruwe C.M.N. zijn het steeds zeer stabiele suspensies, die in 't geheel niet den indruk geven van een kleine electrische lading harer deeltjes. Indien men door toevoeging van een vlokkende electrolyt inderdaad de lading wegneemt, dan vlokken de suspensies in weinige minuten geheel uit.

Het is mogelijk, dat de lage kataforesesnelheid in verband staat met de bijzondere zuiverheid van deze suspensies. Wij hebben hier toch een geheel onoplosbare disperse phase gesuspendeerd in geleidingsvermogenwater, terwijl bij alle mogelijke andere solen als regel kleine hoeveelheden electrolyten aanwezig zijn. Wij komen hier nog in ons laatste hoofdstuk op terug.

Het voornaamste was echter, dat uit deze metingen bleek, dat alle preparaten, waarbij de buitenkant der deeltjes bij hooge temperatuur was behandeld, positief waren en ook alleen deze. De kataforetisch gevonden lading was daarbij steeds in overeenstemming met het vlokkingsgedrag.

### C. STABILITEITSMETINGEN.

Aanvankelijk hadden wij ons beperkt tot het bepalen van de grenswaarden der suspensies met verschillende electrolyten. Bij peptisaties moesten wij ons dan tevreden stellen met een beschrijving van het verschijnsel. Daarom zijn we er later toe overgegaan om de reeksen fotografisch vast te leggen. Ook dit had zijn bezwaren, fijnere nuances kwamen niet zeer tot hun recht en voor het weergeven van een eenigszins uitgebreid materiaal is de methode niet geschikt. Tenslotte kwamen wij er toe om de stabiliteit te meten door de fotometrisch bepaalde zwartheid der suspensies, hetgeen heel goed in de praktijk bleek te voldoen.

## Methode.

Wij gebruikten een fotometer van JOBIN [1]). Onze werkwijze was steeds zoo: $^1/_4$ % kool in geleidingsvermogenwater (uitgekookt en onder $CO_2$- vrije luchtstroom afgekoeld) werd gedurende enkele uren in een Jena-stopflesch door een schudmachine geschud. Intusschen werd telkens 1 cc. van den electrolyt in Jena- of Pyrex-vlokglaasjes, voorzien van een met stanniol bekleede kurk, gebracht. Bij de NaOH-reeksen werden voor en gedurende dit inbrengen de glaasjes door een $CO_2$- vrije lucht- of $N_2$-stroom „uitgespoeld''. De loogverdunningen werden steeds op hun $P_H$ gecontroleerd en zoo noodig verversch t. Na het schudden werd dadelijk elk vlokglaasje met 10 cc. van de suspensie bedeeld, terwijl deze ondertusschen nog herhaaldelijk werd omgeschud, om een gelijkmatige verdeeling, ook van de grovere deeltjes, te houden. Ook de glaasjes werden nog eenige malen omgeschud en bleven daarna in een donkere kamer staan. Na ca. 40 uur werd met behulp van een hevel, die van een merkstreep voorzien was en met een naar boven omgebogen einde, tot op steeds denzelfden afstand van het oppervlak afgeheveld. Het andere einde van den hevel kwam uit in een vlokglaasje met een dubbel doorboorde stop. Door de tweede opening stak een glazen buisje met een gummislang. Door hier aan te zuigen werd de hevel in werking gesteld. De zoo verkregen vloeistof werd in den fotometer gemeten. De aflezingen geschiedden gemakkelijk op één deelstreep nauwkeurig. Sedimentatieverschijnselen, die meermalen optraden, bleken de regelmaat van de resultaten niet te verstoren, al zou men sedimentatie bij een perfectionneeren van de methode liever willen vermijden.

---

[1]) Syst. VERNÈS, BRICQ en YVON, hetzelfde instrument, dat door J. L. VAN DER MINNE (diss. Utrecht, 1928) gebruikt werd, maar zonder de door hem beschreven wijzigingen.

Metingen.

1. Het gedrag van een negatieve en van een positieve suspensie t.o.v. verschillende electrolyten.

Het doel van deze reeksen was, om te controleeren of kataforetisch positieve, resp. negatieve koolsuspensies de door de theorie vereischte normale vlokkingsbeelden vertoonen, om daarna omgekeerd uit het vlokkingsgedrag op den ladingstoestand te kunnen besluiten. Wij gebruikten hiervoor weer de chloriden van K, Ba, Al en Th, benevens HCl en NaOH.

a. *Negatieve suspensie.*

Hiervoor namen wij gezuiverde C.M.N. (eindproduct pag. 83). Het resultaat is vervat in onderstaande tabel:

| NaOH | | HCl | | KCl | | $BaCl_2$ | | $AlCl_3$ | | $ThCl_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| c | f | c | f | c | f | c | f | c | f | c | f |
| 0 | 89 | | | | | | | | | | |
| 0.09 | 80 | 0.01 | 83 | 0.05 | 84 | 0.01 | 72 | 0.001 | 81 | 0.001 | 81 |
| 0.18 | 76 | 0.05 | 47 | 0.1 | 78 | 0.05 | 8 | 0.005 | 61 | 0.005 | 2 |
| 0.45 | 67 | 0.1 | 10 | 0.25 | 61 | 0.1 | — | 0.01 | 4 | 0.01 | 85 |
| 0.9 | 61 | 0.25 | — | 0.5 | 45 | | | 0.05 | 4 | 0.05 | 83 |
| 2.1 | 77 | | | 1 | 33 | | | 0.1 | 14 | 0.1 | 91 |
| 3.4 | 108 | | | 2 | 13 | | | 0.25 | 24 | 0.25 | 86 |
| 4.5 | 113 | | | 5 | 2 | | | 0.5 | 33 | 0.5 | 84 |
| 6.8 | 113 | | | | | | | 1 | 11 | 1 | 88 |
| 9.1 | 118 | | | | | | | 2 | 3 | 2 | 92 |
| 15 | 108 | | | | | | | 5 | — | 5 | 2 |
| 20 | 89 | | | | | | | | | | |
| 30 | 26 | | | | | | | | | | |
| 60 | — | | | | | | | | | | |

c. . . . . conc. v.d. electrolyt in m.mol.
f. . . . . conc. v.d. suspensie in fotometergraden.

De getallen zijn de fotometrische aflezingen, waarbij die voor schoon water=0 gesteld werd.

Teneinde een indruk te krijgen van de absolute waarde van deze cijfers hebben wij van een suspensie in gedestilleerd water zoowel de zwartheid gemeten van een aantal verdunningen, als ook de concentratie bepaald door 200 cc. in te dampen en de kool na droging te wegen. Het bleek, dat de fotometerwaarden vrijwel evenredig waren aan de concentratie van de suspensie, waarbij de waarde 100 overeenkwam met een concentratie van ca. 0.02 %.

Fig. 12 is een grafische voorstelling van het vlokkingsbeeld der negatieve suspensie.

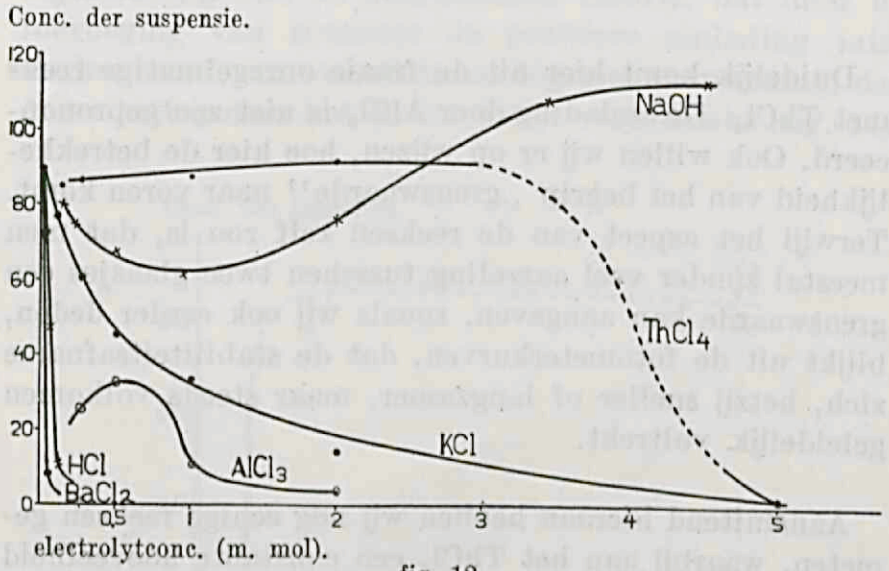



fig. 12.

Het vlokkingsbeeld is, naar men ziet, geheel zooals het beeld van een negatief sol te verwachten is : toenemende vlokking door $K^+$, $H^+$, $Ba^{++}$, $Al^{+++}$ en $Th^{++++}$, waarbij de beide laatsten een onregelmatige reeks geven. NaOH vlokt verreweg het minst, pas bij meer dan 30 m.mol is de suspensie geheel helder. Er schijnt ook eenige stabiliseering te zijn door NaOH in hoogere concentratie, na een aanvankelijke geringe afname der stabiliteit. Of dit minimum, dat bij NaOH herhaaldelijk optrad, eenige diepere beteekenis heeft, weten wij niet.

Fig. 13 is het beginstuk van fig. 12, met de concentraties op grootere schaal geteekend.

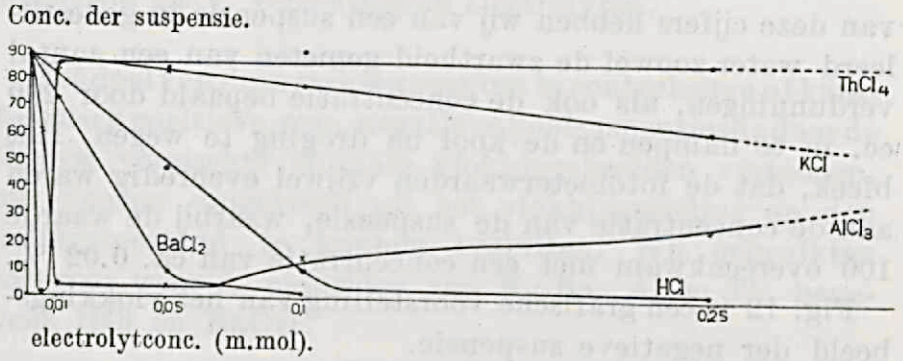



fig. 13.

Duidelijk komt hier uit de fraaie onregelmatige reeks met $ThCl_4$. De omlading door $AlCl_3$ is niet zoo gepronnonceerd. Ook willen wij er op wijzen, hoe hier de betrekkelijkheid van het begrip „grenswaarde" naar voren komt. Terwijl het aspect van de reeksen zelf zoo is, dat men meestal zonder veel aarzeling tusschen twee glaasjes een grenswaarde kan aangeven, zooals wij ook eerder deden, blijkt uit de fotometerkurven, dat de stabiliteitsafname zich, hetzij sneller of langzamer, maar steeds volkomen geleidelijk voltrekt.

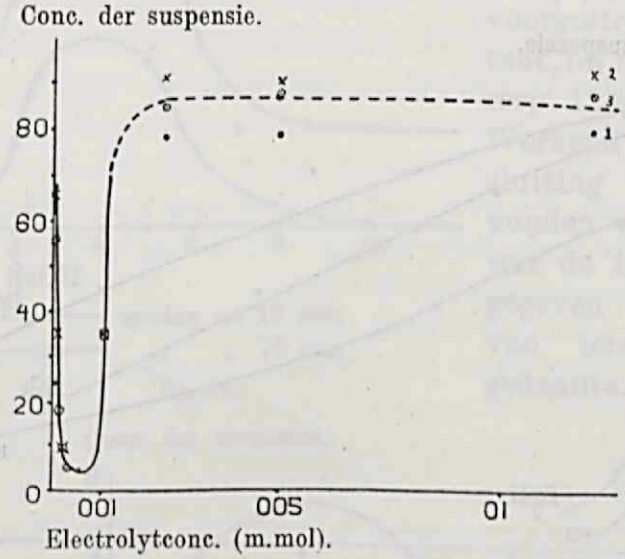
Aansluitend hieraan hebben wij nog eenige reeksen gemeten, waarbij aan het $ThCl_4$ een constante hoeveelheid HCl was toegevoegd. De aanleiding hiertoe was, dat ook in de laatste jaren nog herhaaldelijk in de literatuur de meening opduikt, dat het optreden van een onregelmatige reeks het gevolg is van wederzijdsche uitvlokking van tegengesteld geladen solen, d.w.z. van het betreffende negatieve sol en het door hydrolyse gevormde positieve aluminium- of thoriumhydroxydsol, een meening, die, al heeft zij op het eerste gezicht eenige waarschijnlijkheid, sinds lang afdoende is weerlegd [1]). Zoo teekende nog

[1]) H. R. Kruyt en Mej. Adriani Rec. Trav. Chim. **39**, 609 (1920), ook P. C. van der Willigen, Diss. Utrecht, 1927 p. 23.

onlangs in de Kolloid Zeitschrift de referent (R. E. Lg.) van een stuk van BOUTARIC en PERREAU hierbij aan [1]), dat wellicht de onregelmatige reeks het gevolg was van „Klockung nach dem Prinzip VON BILTZ durch ein zweites Folloid, nl. das durch Hydrolyse entstandene Hydroxyd."

Wij hebben daarom naast elkaar gemeten drie reeksen met toenemende hoeveelheid $ThCl_4$ en wel een met $ThCl_4$ alleen, de andere beide met een constante toevoeging van resp. 0.005 en 0.025 m.mol HCl.

Deze toevoegingen, die de hydrolyse terugdringen, bleken niets aan het optreden der onregelmatige reeks te veranderen. Voor zoover er eenig verschil is, is dit, in tegenstelling met de gekritiseerde theorie, dat door de toevoeging van zoutzuur de positieve omlading juist sterker wordt, in overeenstemming met de meening, dat de omlading door het Al-ion wordt veroorzaakt (fig. 14).




1 .... $Th\,Cl_4$ zonder toevoeging
2 .... $Th\,Cl_4$ met 0.005 m.mol HCl
3 .... $Th\,Cl_4$ met 0.025 m.mol HCl

fig. 14.

[1]) Kolloid Z. 1927 I, **94**, ook H. LIMBURG, Diss. Delft 1925 p. 88.

b. *Positieve supensie.*

Het preparaat van de vorige proeven werd positief gemaakt door 5 maal 3 minuten gloeien bij 950° in $CO_2$-stroom. Na elke 3 minuten werd de kool, na afkoeling in de $CO_2$-stroom, in een agaten mortier gewreven, om het soms optredende sinteren tegen te gaan. Het vlokkingsbeeld in fig. 15 is tegenovergesteld aan het vorige. NaOH vlokt het sterkst, HCl zeer weinig, de chloriden minder met toenemende valentie van het kation. Het is merkwaardig in hoe sterke mate dit het geval is, en ook dat het groote verschil ligt tusschen K en Ba eenerzijds en Al en Th anderzijds, die paarsgewijs heel dicht bij elkaar liggen. De beide laatsten werken in de kleinere concentraties zelfs stabiliseerend. Wij kunnen hier nog bijvoegen, dat $K_2SO_4$ hier veel sterker vlokt dan KCl en geel bloedloogzout nog sterker.

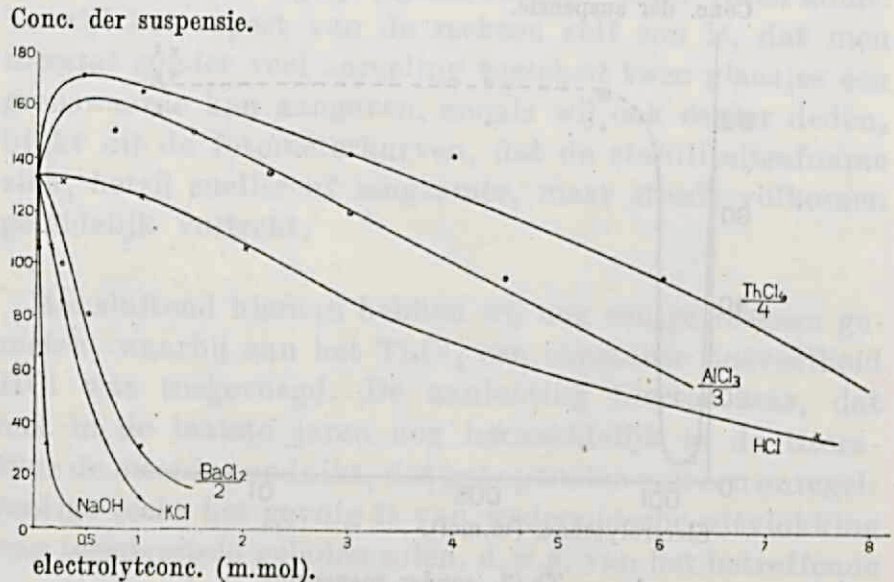



fig. 15.

2. Het gedrag van verschillende koolpreparaten t.o.v. NaOH.

*a. Ruwe C.M.N.*

Dit leverde niets bijzonders op. Het doel was ook alleen de op bladzijde 2 beschreven loogpeptisatie nog eens in een fotometerkurve vast te leggen. Wanneer wij werkten, zonder bijzondere voorzorgen te nemen tegen koolzuur, kregen wij het in fig. 16 voorgestelde resultaat, bij meting na resp. 13 en 70 uur. Werkend bij uitsluiting van $CO_2$ vonden wij na 70 uur de in fig. 17 gegeven kromme, van iets andere gedaante.

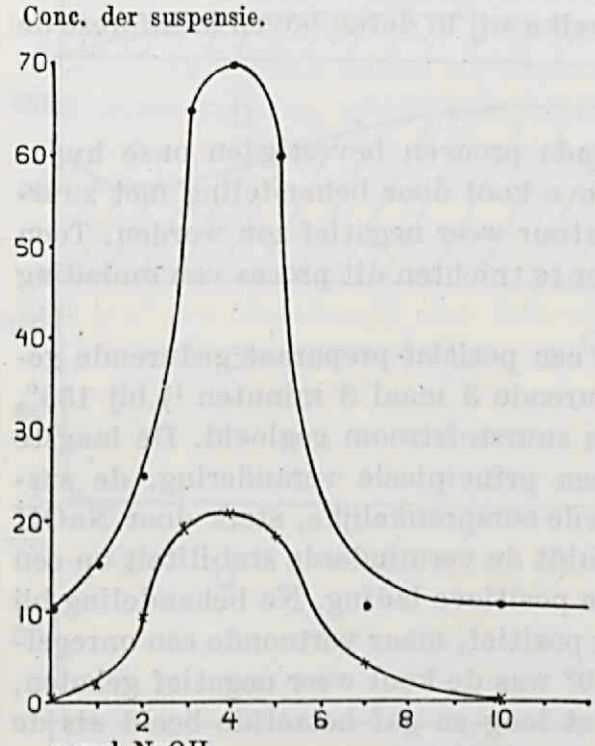



fig. 16.

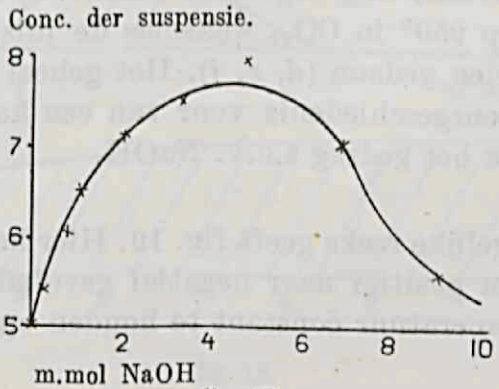



fig. 17.

*b. Gezuiverde C.M.N. van verschillende voorbehandeling.*

Bij de volgende proeven werd dus het gedrag van de suspensie ten opzichte van NaOH gebruikt als indicator van de conditie van het kooloppervlak. Dit bleek een snelle en ook, wat het gebruik van materiaal betrof, economische methode, aan welke wij in dezen boven kataforese de voorkeur gaven.

Eenige orienteerende proeven bevestigden onze hypothese, dat de positieve kool door behandeling met zuurstof bij lage temperatuur weer negatief zou worden. Toen gingen wij er toe over te trachten dit proces van omlading nader te volgen.

Wij hebben eerst een positief preparaat gedurende gelijke tijden nl. gedurende 3 maal 3 minuten [1]) bij 150°, 300° en 450°, in een zuurstofstroom gegloeid. De laagste temperatuur gaf geen principieele verandering, de suspensie werd, evenals de oorspronkelijke, sterk door NaOH gevlokt. Wellicht duidt de verminderde stabiliteit op een vermindering van de positieve lading. Na behandeling bij 300° was de kool nog positief, maar vertoonde een onregelmatige reeks, bij 450° was de kool weer negatief geladen, vlokte niet meer met loog en gaf hetzelfde beeld als de oorspronkelijke negatieve C.M.N.

Een en ander is afgebeeld in fig. 18. Wij hebben hier nog bijgevoegd *a*) de kromme van de ruwe C.M.N. *b*) die van de gezuiverde nog negatieve C.M.N. *c*) die van deze na gloeien op 950° in $CO_2$, waarmee de juist beschreven proeven werden gedaan (*d*, *e*, *f*). Het geheel stelt als het ware de levensgeschiedenis voor van een koolpreparaat, uitgedrukt in het gedrag t.o.v. NaOH.

Een soortgelijke reeks geeft fig. 19. Hier hebben wij den overgang van positief naar negatief gevolgd door omgekeerd de temperatuur constant te houden op 400° en den

[1]) cf. pag. 79.

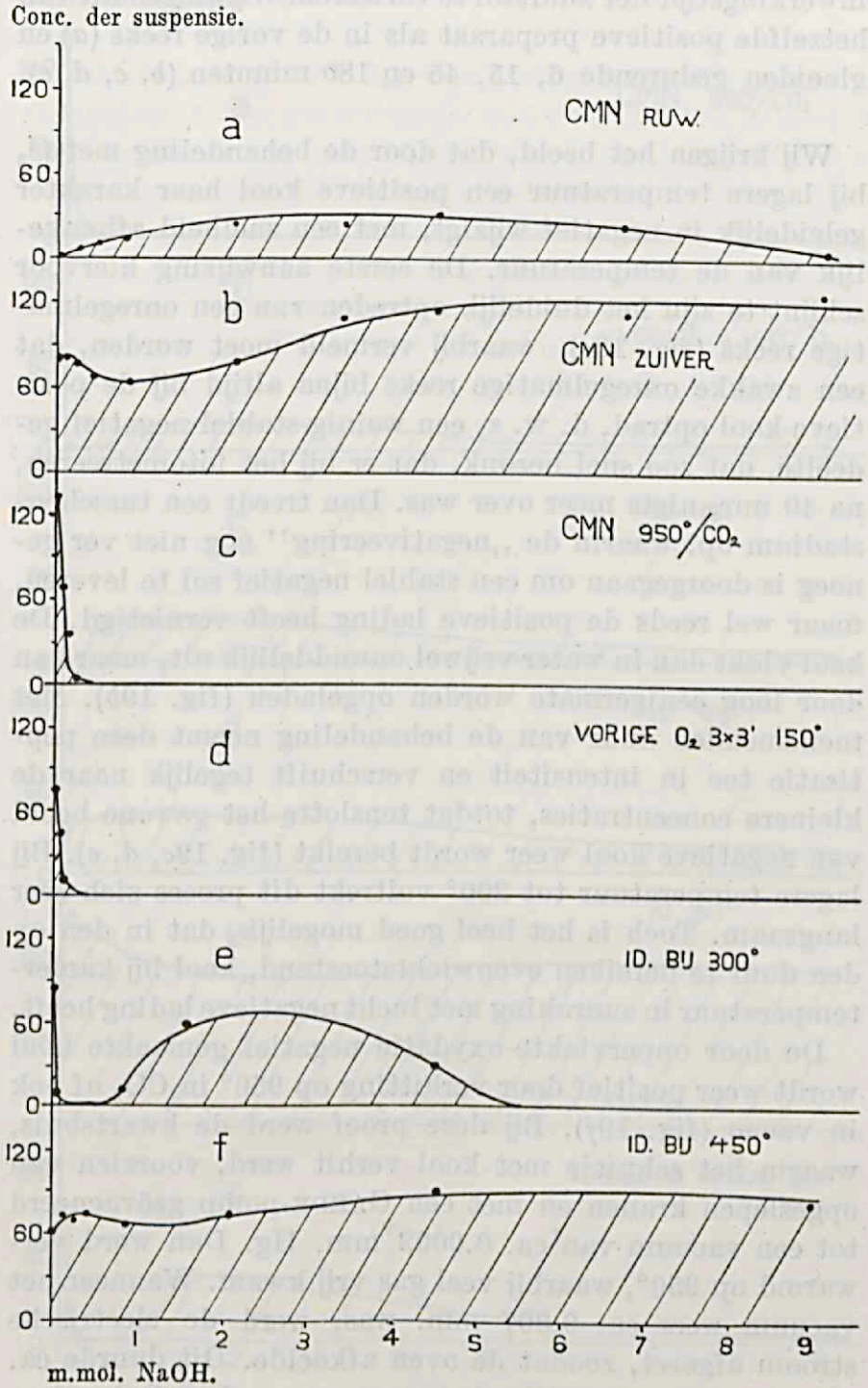

Conc. der suspensie.
120
60
0
a
CMN RUW.
b
CMN ZUIVER.
c
CMN 950°/CO₂
d
VORIGE O₂ 3×3' 150°
e
ID. BU 300°
f
ID. BU 450°
1
2
3
4
5
6
7
8
9
m.mol. NaOH.

fig. 18.

inwerkingstijd der zuurstof te varieeren. Wij gingen uit van hetzelfde positieve preparaat als in de vorige reeks (*a*) en gloeiden gedurende 6, 15, 45 en 180 minuten (*b*, *c*, *d*, *e*).

Wij krijgen het beeld, dat door de behandeling met $O_2$ bij lagere temperatuur een positieve kool haar karakter geleidelijk in negatief wijzigt, met een snelheid afhankelijk van de temperatuur. De eerste aanwijzing hiervoor schijnt te zijn het duidelijk optreden van een onregelmatige reeks (fig. 18*e*), waarbij vermeld moet worden, dat een zwakke onregelmatige reeks bijna altijd bij de positieve kool optrad, d. w. z. een weinig stabiel negatief gedeelte, dat zoo snel bezonk, dat er bij het fotometreeren, na 40 uur, niets meer over was. Dan treedt een tusschenstadium op, waarin de ,,negativeering'' nog niet ver genoeg is doorgegaan om een stabiel negatief sol te leveren, maar wel reeds de positieve lading heeft vernietigd. De kool vlokt dan in water vrijwel onmiddellijk uit, maar kan door loog eenigermate worden opgeladen (fig. 19*b*). Met toenemenden duur van de behandeling neemt deze peptisatie toe in intensiteit en verschuift tegelijk naar de kleinere concentraties, totdat tenslotte het gewone beeld van negatieve kool weer wordt bereikt (fig. 19*c*, *d*, *e*). Bij lagere temperatuur tot 200° voltrekt dit proces zich zeer langzaam. Toch is het heel goed mogelijk, dat in den op den duur te bereiken evenwichtstoestand, kool bij kamertemperatuur in aanraking met lucht negatieve lading heeft.

De door oppervlakte-oxydatie negatief gemaakte kool wordt weer positief door verhitting op 950° in $CO_2$ of ook in vacuo (fig. 19*f*). Bij deze proef werd de kwartsbuis, waarin het schuitje met kool verhit werd, voorzien van opgeslepen kranen en met een GAEDE-pomp geëvacueerd tot een vacuum van ca. 0.0002 mm. Hg. Dan werd verwarmd op 950°, waarbij veel gas vrij kwam. Wanneer het vacuum weer ca. 0.007 mm. was, werd de electrische stroom afgezet, zoodat de oven afkoelde. Dit duurde ca. 4 uur, gedurende welke het vacuum werd onderhouden. Na afkoeling pas werd lucht toegelaten.

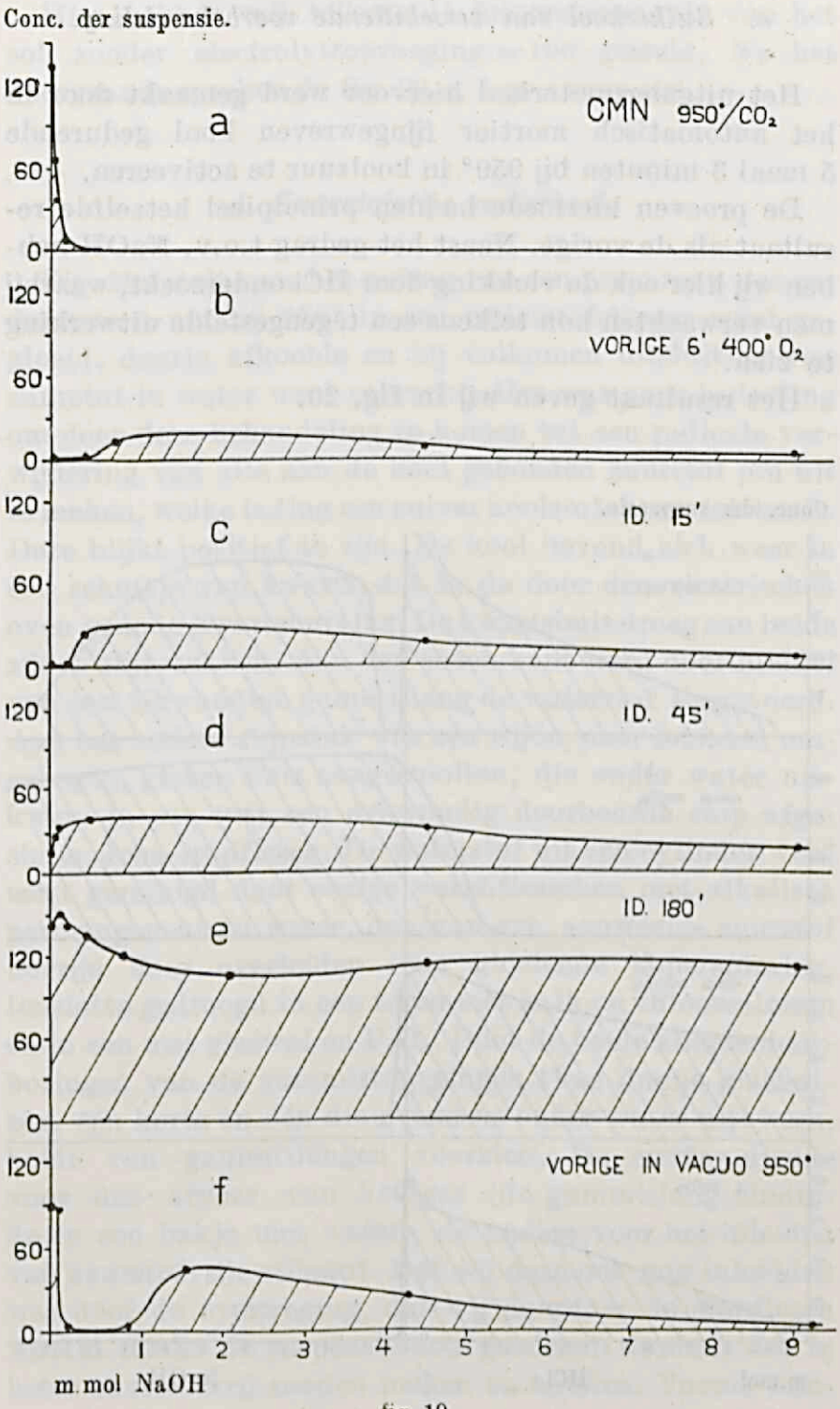

Conc. der suspensie.
120
60
0
a
CMN 950°/CO₂
b
VORIGE 6' 400° O₂
ID. 15'
c
ID. 45'
d
ID. 180'
e
VORIGE IN VACUO 950°
f
1
2
3
4
5
6
7
8
9
m.mol NaOH

fig. 19.

*c. Suikerkool van verschillende voorbehandeling.*

Het uitgangsmateriaal hiervoor werd gemaakt door in het automatisch mortier fijngewreven kool gedurende 5 maal 3 minuten bij 950° in koolzuur te activeeren.

De proeven hiermede hadden principieel hetzelfde resultaat als de vorige. Naast het gedrag t.o.v. NaOH hebben wij hier ook de vlokking door HCl onderzocht, waarbij men verwachten kon telkens een tegengestelde uitwerking te zien.

Het resultaat geven wij in fig. 20.

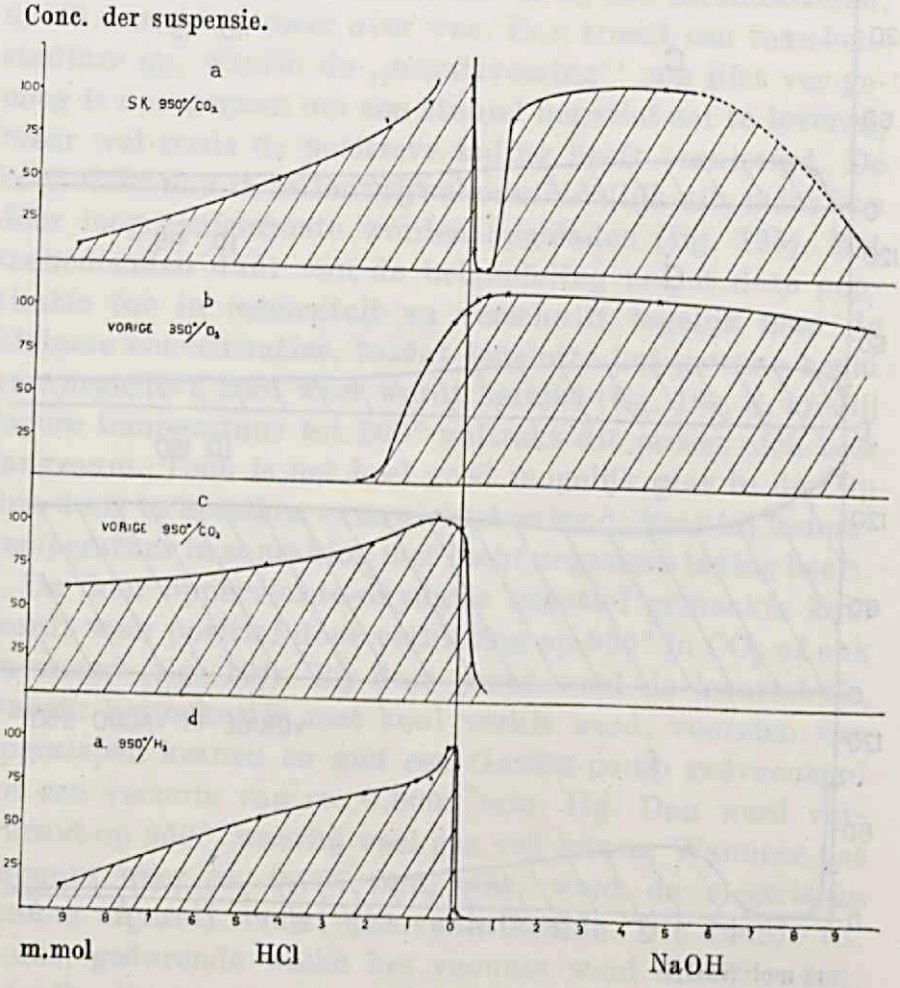



fig. 20.

Hier hebben wij telkens de fotometerwaarde van het sol zonder electrolyttoevoeging = 100 gesteld. Na het voorgaande spreken de fig. 20 *a*, *b* en *c* voor zich.

*d. Zuurstofvrije suikerkool.*

Fig. 20*d* stelt voor het gedrag van een preparaat, dat gedurende 4 uur bij 950° in een waterstofstroom werd gegloeid, daarin afkoelde en bij volkomen uitsluiting van zuurstof in water werd gebracht. Het was onze bedoeling om door deze behandeling te komen tot een radicale verwijdering van alle aan de kool gebonden zuurstof om uit te maken, welke lading een zuiver koolstofoppervlak heeft. Deze blijkt positief te zijn. De kool bevond zich weer in een schuitje van kwarts, dat in de door den electrischen oven gaande kwartsbuis lag. De kwartsbuis droeg aan beide zijden slijpstukken. Aan den eenen kant werd door middel van een dikwandige gummislang de waterstof toegevoerd. Aan het andere slijpstuk was een wijde, naar beneden omgebogen, glazen buis aangesmolten, die onder water uitkwam in een met een drievoudig doorboorde stop afgesloten Jena-stopflesch. De waterstof uit een cylinder werd eerst gereinigd door eenige waschflesschen met alkalisch permanganaat en water, dan van evt. aanwezige zuurstof bevrijd door overleiden over gloeiende koperspiralen, tenslotte gedroogd in een toren met kalk en chloorcalcium en in een met glaswol en $P_2O_5$. Door de beide andere doorboringen van de gummistop gingen twee dunne glasbuizen, één korte en één die eveneens onder water uitkwam, beide van gummislangen voorzien. De eerste diende voor den afvoer van het gas (de gummislang eindigde in een bakje met water), de andere voor het inleiden van zuurstofvrije stikstof. Dat wij deze ook nog inleidden was door de overweging, dat wij daardoor de stopflesch waarin straks de suspensie zou gevormd worden, des te beter zuurstofvrij zouden maken en houden. Vooral wanneer de flesch geopend moest worden was een stikstofvul-

ling en -stroom een veel betere bescherming tegen toetreding van zuurstof dan de lichte waterstof. De stikstof werd zuurstofvrij gemaakt naar de door KAUTSKY en THIELE beschreven methode [1]), die daarop neerkomt, dat de stikstof door een PASTEURkaars geperst wordt in een lange verticaal staande buis, die gevuld is met een natriumhydrosulfiet oplossing. Het gas treedt daarbij in buitengewoon fijne verdeeling in de waschvloeistof, ondergaat dus een intensieve reiniging.

Voor het begin van de proef werd de apparatuur, door eenige malen te evacueeren en weer te vullen met waterstof of stikstof, zooveel mogelijk van zuurstof bevrijd. Hierbij bewezen barometrische stijgbuizen, die tevens als veiligheidsventiel dienden, goede diensten. Nu brachten wij de stopflesch, waarin zich ong. 200 cc. uitgekookt geleidingsvermogenwater bevond, op haar plaats en werd de electrische oven in werking gesteld. Nadat voldoende lang was verhit, lieten wij de kool, steeds in waterstofstroom, weer afkoelen. Door nu de oven om zijn horizontale as te draaien, lieten wij het schuitje met de kool naar den kant van de stopflesch glijden, waarbij wij het zoo hadden ingericht, dat door draaien van de kwartsbuis de kool uit het schuitje viel en door de wijde glasbuis in het water in de stopflesch terecht kwam.

Door de door de gasstroomen veroorzaakte roering ontstond dan al spoedig een suspensie. Terwijl de gasstroomen steeds doorgingen, werd nu snel de gummistop voor een glazen verwisseld, en daarna de suspensie op de gewone wijze verder behandeld, waarbij nog als voorzorg gedurende het vullen der vlokglaasjes een stikstofstroom in deze werd geleid.

Intusschen is het in het tweede deel van de behandeling, van het verwisselen der stoppen af, niet buitengesloten, dat zuurstof toetreedt tot de kool. Het is echter niet waarschijnlijk, dat deze zuurstof dan verantwoordelijk gesteld moet worden voor de positieve lading. Wij zouden dan een peptisatie moeten hebben door zuurstof bij kamertemperatuur.

[1]) H. KAUTSKY en H. THIELE, Z. anorg. Ch. **152**, 342 (1926).

## D. VERDERE EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

### 1. *Adsorptie van NaOH.*

Zooals eerder uiteengezet is, waren wij tot de opvatting gekomen, dat het ontbreken van eenig adsorptievermogen voor NaOH, zooals dit door MILLER als kenmerkend voor zijn zuivere actieve kool was beschreven, slechts kenmerkend zou zijn voor de positieve kool, en dat de negatieve wel loog zou adsorbeeren.

Door de hieronder volgende proeven hebben wij dit kunnen verifieeren. Wij hebben aan telkens 250 mg. kool in een Jena-stopfleschje toegevoegd 50 cc. $^1/_{10}$ norm. NaOH en gedurende ca. 10 minuten af en toe geschud. Dan werd door een aschvrij filter gefiltreerd, waarbij de eerste 25 cc. werden verworpen. Van het filtraat werden 10 cc. opgekookt met 10 cc. $H_2SO_4$ van een iets grootere concentratie dan $^1/_{10}$ norm., en heet uit een mikroburet met dezelfde loog teruggetitreerd op phenolphtaleine. Een blancoproef werd geheel op dezelfde wijze behandeld.

| Koolpreparaat | m.mol NaOH geads. door 1 gr. kool. |
|---|---|
| gezuiverde C.M.N. | 0.98 |
| de vorige, 950°/$CO_2$ | 0.10 |
| de vorige, 1 uur 350° | 0.88 |
| id. 3 uur 400° | 2.68 |

Dat de positieve C.M.N. toch nog een geringe loogadsorptie vertoonde, komt waarschijnlijk door sporen zuur, die bij het wasschen niet verwijderd zijn. Inderdaad werd na opkoken van een grootere hoeveelheid van deze kool met loog in het filtraat een zeer geringe chloorreactie gevonden.

Niettegenstaande de zeer intensieve uitwassching, waaraan deze kool onderworpen was (veel langer dan tot ver-

dwijnen van de chloorreactie in het waschwater), bleef dus toch nog een kleine hoeveelheid zuur gebonden. Deze had echter geen principieelen invloed op het resultaat, noch bij de vlokkingsproeven, noch bij de loogadsorptie, zooals o.a. daaruit blijkt, dat suikerkool hetzelfde resultaat gaf.

| Koolpreparaat | cc. NaOH getitreerd | | gem. | Verschil met blanco | m.mol NaOH geadsorbeerd per gram kool |
|---|---|---|---|---|---|
| Blanco ..... | 2.02 | 2.01 | 2.01 | — | — |
| dupl. ..... | 2.00 | 2.01 | | | |
| Geact. suiker-kool ..... | 2.02 | 2.00 | 2.01 | 0 | 0 |
| duplo ..... | 2.02 | 2.00 | | | |
| Vorige 5 uur bij 350° in $O_2$ .... | 2.78 | 2.74 | 2.75 | 0.74 | 1.48 |
| | 2.75 | 2.75 | | | |
| Vorige 3×3 min. bij 950° in $CO_2$ | 2.02 | 2.01 | 2.01 | 0 | 0 |

Deze drie preparaten zijn dezelfde als van fig. 20 resp. *a*, *b* en *c*.

## 2. *Bevochtigbaarheid van de kool.*

Wij hebben opgemerkt, dat de negatieve preparaten zich steeds veel beter lieten bevochtigen dan de positieve. Wij ontmoetten het verschijnsel op deze wijze : voor het maken van de suspensies of voor de adsorptieproeven brachten wij de afgewogen hoeveelheid kool in droge stopflesschen, de vloeistof werd daar dan bij gepipetteerd. Hadden wij dan een positief preparaat, dan bleef alle kool als een onbevochtigd laagje op de heldere vloeistof drijven;

bij negatieve kool ontstond onmiddellijk een zwarte suspensie, waartoe in het eerste geval omschudden noodig was. Dit onderscheid is zoo typisch, dat men er met zekerheid uit kan afleiden, of een koolpreparaat positief of negatief geladen is.

Het zou interessant zijn proeven als die door BARTELL[1]) gedaan zijn te doen met positieve en negatieve koolpreparaten.

### 3. *Uitvlokken van positieve suspensies tegen glas.*

Een kriterium voor de lading van de kool is ook, dat de positieve kool dadelijk op een negatieven glaswand neerslaat. Terwijl na het schudden van de suspensies in de schudmachine bij negatieve kool het glas van de stopflesschen volkomen helder was gebleven, was dit bij positieve suspensies steeds bedekt met een heel licht zwart floers, waaraan men de lading onmiddellijk kon herkennen.

Nog duidelijker vertoonde dit verschijnsel zich, wanneer wij na de bepaling van grenswaarden suspensies eenige weken in de vlokkingsglaasjes lieten staan. Wanneer wij dan de vloeistof voorzichtig uit de glaasjes goten, vertoonden de leege vlokkingsglaasjes precies het vlokkingsbeeld van de suspensie. In die glaasjes, waarin de suspensie stabiel was, had zich op het glas een dicht zwart beslag gevormd, waar zij instabiel was, waren de glaasjes helder gebleven. Ook fijnere overgangen teekenden zich daarbij af. Een gemakkelijk te verklaren uitzondering vormden de reeksen met $Al^{+++}$ en $Th^{++++}$. Hier werd in zeer kleine concentraties de glaswand ontladen, lang voordat de suspensie werd uitgevlokt, en tegen het nu positieve glas vlokte de positieve suspensie niet, zoodat ook de glaasjes met stabiele suspensie helder bleven.

[1]) cf. J. L. VAN DER MINNE, diss. Utrecht, 1928, p. 73.

4. *Wederzijdsche uitvlokking van koolsolen.*

Het is een sinds lang in de kolloidchemie bekend feit, dat tegengesteld geladen solen elkaar uitvlokken.[1]) Het was te verwachten, dat ook bij de samenvoeging van een positief en een negatief koolsol vlokking zou optreden. Wij hebben dit geverifieerd met onderstaand resultaat.

Het linksche en het rechtsche vlokglaasje bevatten 20 cc. van een positieve, resp. negatieve suspensie van suikerkool (fig. 20, *a* en *b*, cf. pag. 112), het middelste 10 cc. van elk. Terwijl de beide zuivere suspensies zeer stabiel waren, was het mengsel al na 15 minuten sterk gevlokt. De opname is ca. 2 uur na de menging genomen.



fig. 21.

[1]) Biltz, Ber. **37**, 1095 (1904).

## HOOFDSTUK IV.

### SAMENVATTENDE EN AANVULLENDE BESCHOUWINGEN.

#### Negatieve en positieve kool.

Van de bij dit onderzoek gevonden feiten is wel het belangrijkste, dat actieve kool van laag aschgehalte al naar de voorbehandeling negatieve of positieve lading kan hebben.

Wij willen nog iets nader ingaan op de verklaring hiervan. Wij beginnen enkele hypothesen te vermelden, die op het eerste gezicht eenige waarschijnlijkheid hebben, maar bij nadere beschouwing niet kunnen standhouden.

De kool wordt positief door een behandeling bij ca. 950°, negatief bij 450°. Heeft men hier wellicht een allotropie van de koolstof? Er zou dan ergens tusschen die beide temperaturen een overgangspunt moeten liggen van twee enantiotrope modificaties. De bij lagere temperatuur stabiele zou een negatieve, de bij hoogere temperatuur stabiele een positieve capillair-electrische lading moeten hebben. De omzetting zou zich dan in beide richtingen heel gemakkelijk voltrekken. Deze hypothese wordt weerlegd door het feit, dat de omzetting van negatief naar positief weliswaar gemakkelijk verloopt bij 950°, onafhankelijk van het milieu (in $CO_2$, in $H_2$ of in vacuo), maar dat voor de omzetting in omgekeerde richting de aanwezigheid van zuurstof noodig is. Wanneer de kool door verhitten op 950° in een inert milieu positief was geworden, had de snelheid van afkoelen (varieerend tusschen enkele minuten en 5 uur) niet den minsten invloed op de lading, ter-

wijl in zuurstof of in lucht eenige minuten bij 400° voldoende waren om de positieve lading te vernietigen. Nu zou men kunnen tegenwerpen, dat de zuurstof de omzetting katalyseert en dan wel speciaal die van positief naar negatief. Maar dit is zeer speculatief te achten.

Een volgende verklaringsmogelijkheid zou men daarin kunnen zien, dat door de behandeling met zuurstof $CO_2$ gevormd werd en dat dit hardnekkig geadsorbeerd zou worden en verantwoordelijk zou zijn voor de negatieve lading. Deze verklaring kan niet juist zijn, daar, zooals wij reeds bij bespreking van de proeven van SCHILOW [1]) hebben opgemerkt, de kool, die in $CO_2$ werd verhit en daarin afkoelde, dan eveneens negatief zou moeten zijn.

Tenslotte zou men met FRUMKIN kunnen meenen, dat de kool tengevolge harer functie van waterstofelectrode positieve of negatieve lading heeft. Dat ook deze zienswijze niet juist is, hebben wij eveneens reeds eerder uiteengezet.[2])

In hoofdstuk I hebben wij reeds in 't kort vermeld, tot welke verklaring wij gekomen zijn voor de tweeërlei lading van de kool.

Van de negatieve kool kunnen wij de oorzaak het gemakkelijkst begrijpen. Zooals in het betreffende gedeelte van ons literatuuroverzicht uitvoerig is uiteengezet, blijkt uit tal van onderzoekingen, dat het oppervlak van kool, die in aanraking is met zuurstof, gevormd wordt door oppervlakteverbindingen van zuurstof en koolstof. Bepaalde onderzoekingen, in 't bijzonder die van RHEAD en WHEELER, maken het zeer waarschijnlijk, dat men twee typen van zulke verbindingen heeft. Uit de eene soort ontstaat door ontleding (door verhitting) $CO_2$, uit de andere CO. Door verhitting van de kool in een zuurstofstroom bij temperaturen van 300—400° ontstaat voornamelijk de eerste soort. Dit is juist de behandeling waardoor de positieve kool negatief wordt. Het ligt dus voor de hand de

[1]) cf. pag. 47.
[2]) cf. pag. 49.

negatieve lading in correlatie te brengen met de $CO_2$ leverende groepen en te veronderstellen, dat dit carboxylgroepen zijn. Deze carboxylgroepen veroorzaken zoowel de negatieve lading, als het steeds tegelijk met deze optredende adsorptievermogen voor loog. Daar de $CO_2$-groepen door sterke verhitting gemakkelijk worden afgesplitst is het te begrijpen, dat hierdoor tevens de negatieve lading en de loogadsorptie verdwijnen.

Maar hoe komt nu de positieve lading tot stand? Deze vraag is moeilijker te beantwoorden. Nemen wij bijv. de proef, waarbij wij de kool gedurende 4 uur bij 950° hebben gegloeid in een zuurstofvrije waterstofstroom, en verder met uitsluiting van zuurstof hebben behandeld.[1]) Wij twijfelen er niet aan, of deze behandeling is voldoende om alle eventueel in het oppervlak van de kool gebonden zuurstof te verwijderen. Men zou kunnen denken, dat hierbij waterstof in het oppervlak wordt vastgelegd, maar daartoe geeft de literatuur geen aanleiding. Ook zou dit voor een verklaring van de positieve lading niets helpen. Wij moeten dus wel aannemen, dat in het geval van de positieve kool de lading niet veroorzaakt wordt door ionogene oppervlaktegroepen, maar door een sterke selectieve adsorptie van H-ionen uit het water. Deze aan het kooloppervlak geadsorbeerde H-ionen constitueeren den vasten kant van de electrische dubbellaag, de beweeglijke wordt door de OH-ionen gevormd. Deze selectieve adsorptie moet sterk zijn, omdat ook in gedestilleerd water de positieve kool een stabiele suspensie geeft.

Wij willen er hier aan herinneren, dat volgens MICHAELIS de kool, door haar bijzondere plaats in het periodieke systeem, zoo neutraal van karakter is, dat zij waterstof- en hydroxylionen even sterk adsorbeert en dus in gedestilleerd water ongeladen moet zijn. Een aantal andere onderzoekers meenden, dat de kool in water steeds negatief was en dat dit te verklaren zou zijn, door preferente adsorptie van hydroxylionen. Wij komen dus er toe, dat (in het geval van de positieve kool) de derde mogelijkheid de

[1]) cf. pag. 109.

juiste is, en dat de kool waterstofionen preferent adsorbeert en zich daarbij positief oplaadt.

Wanneer het verschil tusschen de negatieve en de positieve kool daarin bestaat, dat de eerste in het oppervlak gebonden carboxylgroepen heeft, zou men kunnen meenen, dat dit verschil bij elementair-analyse duidelijk tot uiting moet komen. Dit is echter niet waarschijnlijk. Wij beschikken over de analyses van OGAWA, die zijn al dan niet ,,hitzeaktivierte'' koolsoorten vergeleek, en practisch geen verschil vond.[1]) Bij de elementair-analyse krijgt men de bruto samenstelling van de deeltjes, en alleen in het geval, dat deze zeer klein zijn, kan men een merkbaar verschil verwachten tengevolge van in het oppervlak gebonden zuurstof. Dit geldt bovendien slechts, wanneer wij de negatieve kool vergelijken met positieve kool die, zooals in het bovenvermelde voorbeeld, met uitsluiting van zuurstof is behandeld. Naar onze meening zal ook positieve kool, die aan de lucht is blootgesteld geweest, in het oppervlak chemisch gebonden zuurstof dragen, en de elementair-analyse zal dan nog minder verschil te zien geven. Beschouwen wij bijv. de proef, waarbij wij de kool bij 950° hebben ontgast en pas na afkoeling in vacuo tot kamertemperatuur weer aan de lucht hebben blootgesteld. Volgens de literatuur (LOWRY en HULETT, adsorptiewarmte) moeten wij verwachten, dat ook in dit geval dadelijk zuurstof chemisch wordt gebonden. Deze zuurstof geeft echter geen negatieve lading aan de kool. Wij moeten hier dus een andere binding hebben dan in het geval van de negatieve groepen; wellicht hebben wij hier de CO leverende groepen van RHEAD en WHEELER. Dit past goed in onze heele voorstelling: de negatieve groepen steken uit het oppervlak uit, zijn los gebonden en worden door verhitting gemakkelijk afgesplitst. Dan worden zij echter niet zoo gemakkelijk teruggevormd. Zij moeten door een voorzichtige oxydatie a.h.w. op het oppervlak worden opgeslepen en dit gaat bij lage temperatuur niet zoo snel.

[1]) cf. pag. 46.

Bij 350° zijn nog enkele uren ervoor noodig. De morfologie van het kooloppervlak speelt hierbij dus een rol.

Wij willen er op wijzen, dat bij de kool de beide principes, volgens welke een dubbellaag kan worden gevormd, blijkbaar beide voorkomen. De negatieve kool ontleent haar lading aan carboxylgroepen, die in het oppervlak gebonden zijn; bij de positieve zijn wij genoodzaakt een selectieve adsorptie van waterstofionen voor de lading verantwoordelijk te stellen.

De omlading van de kool.

Wij willen hier nog eens samenvatten, hoe wij ons het mechanisme der omzetting van de positieve in een negatieve lading voorstellen[1]). De positieve kool, die voldoende verhit is geweest, draagt geen carboxylgroepen meer, en de lading komt uitsluitend door de adsorptie van waterstofionen tot stand. Door de oxydatie bij lagere temperatuur worden langzamerhand weer carboxylgroepen gevormd.

Onze proeven geven den indruk, dat dit zich het eerste manifesteert door het optreden van een min of meer geprononceerde onregelmatige reeks met NaOH. De kool is dan nl. nog steeds positief geladen, maar de effectieve lading wordt bepaald door het verschil van de positieve en de negatieve plaatsen. Door de toevoeging van NaOH worden de positieve plaatsen langzamerhand ontladen. In een bepaald concentratiegebied zal er niet voldoende overmaat van positieve lading voor een stabiele suspensie aanwezig zijn: de kool vlokt uit. Bij verdere toevoeging van loog gaat door het steeds meer terugdringen van de positieve lading de negatieve domineeren, totdat de deeltjes hun voldoende negatieve lading in de stabiliteit der suspensie kunnen demonstreeren.[2])

[1]) cf. pag. 106.

[2]) Tegen dit beeld pleit slechts, dat wij bij één geval bij een preparaat, dat een duidelijke onregelmatige reeks gaf, geen merkbare loogadsorptie konden vinden.

Bij de verdere oxydatie van de kool voltrekt zich een soortgelijk proces. Er worden voortdurend meer carboxylgroepen gevormd, het overschot der positieve lading wordt steeds geringer en is tenslotte niet meer toereikend voor een stabiele suspensie. Deze ontstaat pas weer, wanneer er een voldoende overmaat van carboxylgroepen is gevormd.

Door sterke verhitting worden de carboxylgroepen afgesplitst en het resulteerende oppervlak heeft weer een uitsluitend positief karakter.

Omlading van kolloiden is in 't algemeen een veel voorkomend en bekend verschijnsel. Men verkrijgt daarbij steeds de verandering van de lading door aan de kolloide oplossing een zeer werkzaam tegengesteld geladen ion toe te voegen, bij negatieve solen bijv. $Al^{+++}$ of $Th^{++++}$, bij positieve $OH^-$. Het opmerkelijke van de omlading van de kool is nu, dat men hier een omlading heeft a.h.w. ,,op het droge'', waarbij de disperse phase zelf een verandering ondergaat.

Adsorptie en Stabiliteit.

Wanneer wij bij de negatieve kool de lading toeschrijven aan de aanwezigheid van carboxylgroepen, en daarmee tevens willen verklaren het adsorptievermogen voor loog en de hooge grenswaarde voor loog, dan komt men gemakkelijk tot de volgende voorstelling. De lading wordt veroorzaakt door de dissociatie in meerdere of mindere mate van de carboxylgroepen. Door het alkali krijgt men zoutvorming. Daar de Na-zouten van de organische zuren sterker gedissocieerd zijn dan de zuren zelf, zal deze zoutvorming de lading en stabiliteit zeker niet verminderen. Het komt feitelijk op hetzelfde neer, als wanneer men dit beeld geeft: er is een negatief geladen deeltje met waterstofionen in den beweeglijken kant van de dubbellaag. Nu wordt blijkbaar Na-ion ongeveer op dezelfde wijze door het oppervlak gebonden als H-ion. Wanneer wij dus de H-ionen van de diffuse dubbellaag vervangen door Na-ionen, zal die dubbellaag principieel dezelfde blijven en

daarmee lading en stabiliteit. Een dergelijke vervanging moet plaats hebben om statistisch-kinetische redenen, wanneer wij alkali toevoegen aan de suspensie. Het vrijkomende $H^+$ zal zich met het $OH^-$ van het alkali vereenigen en daardoor constateert men een adsorptie van OH-ionen. HCl daarentegen heeft op de negatieve kool een sterk vlokkende werking. De diffuse, uit H-ionen bestaande, dubbellaag wordt door de toegevoegde H-ionen in elkaar gedrukt tot binnen de onbeweeglijke laag. Dit is dus een heel ander grensvlakverschijnsel dan de adsorptie door uitwisseling, die aanvankelijk bij NaOH optreedt en het is niet noodzakelijk, dat een merkbare adsorptie plaats heeft. Bij de positieve kool liggen de verhoudingen geheel analoog. Het deeltje is omgeven door een diffuse dubbellaag, bestaande uit OH-ionen. Zoutzuur wordt geadsorbeerd en heeft een hooge grenswaarde. Hierbij wordt het OH-ion vervangen door het Cl-ion zonder dat de dubbellaag te gronde gaat. Het OH-ion [1]) vereenigt zich met het H-ion van het zuur en wij vinden een aequivalente adsorptie van zoutzuur. Alkali wordt door de positieve kool niet merkbaar geadsorbeerd. MILLER, die bij zijn proeven zeer veel grootere hoeveelheden kool gebruikte en daardoor nauwkeuriger werkte, vond zelfs steeds een negatieve adsorptie van alkali. Tevens heeft alkali een sterk vlokkende werking op positieve koolsuspensies. Wij hebben hier een soortgelijk mechanisme als bij de negatieve kool met zuur.

Het beeld, dat wij gegeven hebben, heeft wat betreft den bouw van de dubbellaag van de kool in principe overeenkomst met de opvattingen van MICHAELIS [2]) en in 't bijzonder met die van BARTELL en MILLER [3]).

---

[1]) Deze voorstelling behoeft niet te impliceeren, dat negatieve kool geen HCl adsorbeert. De voor de negatieve lading en de loogadsorptie verantwoordelijke carboxylgroepen zijn naar onze voorstelling gebonden aan de periferie van de deeltjes. Het is zeer wel mogelijk, dat het meer inwendig gelegen oppervlak van de kool daarbij nog in meerdere of mindere mate een positief karakter heeft.

[2]) cf. pag. 35.

[3]) cf. pag. 40.

Er is hier nog een merkwaardigheid te vermelden. Bij de positieve kool hebben wij sterke adsorptie van $Cl^-$ zonder vlokking, en sterke vlokking door $OH^-$ zonder merkbare adsorptie. Dit is juist andersom dan volgens de gebruikelijke opvatting. Men is gewend evenredigheid te zien tusschen de adsorbeerbaarheid en het vlokkingsvermogen van aan het sol tegengesteld geladen ionen van gelijke valentie. Zoo zegt FREUNDLICH na een uiteenzetting te hebben gegeven van de betreffende theorie [1]): „Das stärker adsorbierte Ion hat dieser Betrachtung gemäss einen kleineren Koagulations-Wert. Bei negativen Solen haben daher das H-ion, die Kationen der Schwermetalle und organische Kationen ihrer grösseren Adsorbierbarkeit gemäss kleine Ko-W . . . . Bei den positiven Solen stechen in entsprechender Weise das OH-ion und die stärker adsorbierbaren organischen Kationen hervor."

Bij de positieve kool bestaat dus in de gevallen van NaOH en HCl dit verband tusschen adsorbeerbaarheid en vlokkend vermogen niet. De oorzaak is, zooals uit de boven gegeven voorstelling blijkt, dat wij in de beide gevallen niet met hetzelfde verschijnsel te doen hebben.

### De lage kataforesesnelheid van de kool.

Wij hebben reeds aangeduid, dat de reden, waarom de kool bij goede stabiliteit zulk een lage kataforesesnelheid toont, wellicht samenhangt met de groote zuiverheid van het systeem [2]). Wij willen dit hier nader toelichten.

Een deeltje, dat in kataforetische beweging is, glijdt a.h.w. voort in een zich steeds vernieuwende sfeer van ionen. Men stelle zich nu een deeltje met dubbellaag voor in een medium, dat absoluut geen ionen bevat of kan leveren. Hoe zal dit deeltje zich gedragen in een electrisch veld? In de eerste plaats zal het bewegelijke deel van de dubbellaag, de ionensfeer, worden gedeformeerd, zoodat een volgens de krachtlijnen gerichte dipool ontstaat. Is

[1]) H. FREUNDLICH Kapillarchemie 2e en 3e druk, p. 582.

[2]) cf. pag. 95.

het electrisch veld homogeen, dan zal er verder niets gebeuren[1]), het deeltje blijft op zijn plaats. Is het veld inhomogeen, dan zal het zich bewegen in de richting van de grootste veldsterkte. Dit heeft dus niets meer te maken met normale kataforese[2]). In een dergelijk milieu zullen deeltjes een normale capillair-electrische dubbellaag kunnen hebben (met als gevolg onderlinge afstooting en stabiliteit van het sol), zonder dat zij eenige kataforesesnelheid vertoonen.

Voor kataforese is de aanwezigheid van ionen in het milieu noodzakelijk en wel zal de snelheid grooter zijn naarmate er meer ionen beschikbaar zijn om voortdurend de dubbellaag aan te vullen. Op grond hiervan is het dus te verwachten, dat door toevoeging van kleine hoeveelheden electrolyt aan een zeer zuiver kolloidaal systeem, de kataforesesnelheid toeneemt, zonder dat hieraan een verhooging der lading ten grondslag ligt. Deze zou zelfs kunnen afnemen. Wij hebben hier in de kleine electrolytconcentraties de mogelijkheid van een misleidende stijging van de kataforesesnelheid (misleidend, indien men de kataforesesnelheid als een maat voor de lading beschouwt), evenals dit ook in de grootere concentraties kan voorkomen, doordat de dieëlectriciteitskonstante verandert, zooals door KRUYT c.s.[3]) werd uiteen gezet.

Wij willen hier herinneren aan metingen, welke LIMBURG [4]) deed aan emulsies. Hij vond ook in die gevallen, waarbij geen voor emulsies specifieke factoren in 't spel waren (zooals de oppervlaktespanning of de vorming van huidjes), niet de minste evenredigheid tusschen de kataforesesnelheid en de stabiliteit. De kataforesesnelheid vertoonde met de meeste electrolyten een maximum, met $K_2CO_3$ steeg zij zelfs tot bijna het drievoudige van de oor-

[1]) cf. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation pag. 109.

[2]) Dergelijke verschijnselen treden op bij kolloide oplossingen in niet ioniseerende media. Zie hierover J. L. VAN DER MINNE, Diss. Utrecht 1928, p. 28 e.v.

[3]) KRUYT, ROODVOETS en VAN DER WILLIGEN Coll. Symp. **4**, pag. 304.

[4]) H. LIMBURG Diss. Delft 1925.

spronkelijke waarde. De stabiliteitsmeting daarentegen gaf (evenals bij de proeven van VAN DER MINNE [1])) steeds een min of meer snelle daling der stabiliteit te zien; ook in het geval van het $K_2CO_3$ was er zelfs geen spoor van een aanvankelijke stijging. Wij zouden dit willen interpreteeren volgens het juist gezegde, daar het ook hier gaat om zeer zuivere systemen. Het gebrek aan overeenstemming tusschen kataforesesnelheid en stabiliteit komt o.i. daardoor, dat de stabiliteit weliswaar direct afhankelijk is van de lading der deeltjes, maar dat de kataforesesnelheid volstrekt niet aan de lading der deeltjes evenredig is. LIMBURG kwam juist tegenovergesteld tot de opvatting, dat de kataforesesnelheid wel de lading goed aanwijst, maar dat de stabiliteit niet evenredig is aan de lading, doch ook nog van het geleidingsvermogen afhankelijk is [2]).

---

[1]) loc. cit. pag. 123.

[2]) Niet in overeenstemming met de uiteengezette opvatting zijn de proeven van H. H. PAINE (Trans. Faraday Soc. **24**, 412 (1928)). Deze werkte met zeer zuivere solen van CuO, en vond een hooge lading, die door toevoeging van KCl etc. afnam. Hij bepaalde de lading door Überführung.

# STELLINGEN.

1.

Stabiliteit van kolloiden door lading en stabiliteit door hydratatie komt overeen met oplosbaarheid van electrolyten en oplosbaarheid van niet-electrolyten.

2.

Het is niet noodzakelijk dat een hydrophoobsol een thermodynamisch instabiel systeem is.

3.

De opvattingen van BÜHL over de electrische dubbellaag in het grensvlak van electrolytoplossingen tegen lucht zijn ten zeerste aan bedenkingen onderhevig.

Ann. d. Phys. **84**, 211 (1927)

4.

De opvattingen van STAUDINGER over de structuur van de caoutchouc worden door diens argumenten niet voldoende gesteund.

Zie o.a. Ber. **61**, 2575 (1928)

5.

$H_3$ bestaat.

6.

Quantitatieve metingen met den massaspektograaf dienen in veel ruimere mate te worden toegepast voor het onderzoek van chemische verbindingen.

J. J. Thomson. Rays of positive electricity (2e druk p. 227)

7.

Bij onderzoekingen over metastabiliteit dient men de mogelijkheid van recrystallisatieverschijnsels niet uit het oog te verliezen.

8.

Het is onjuist in JEAN REY een voorlooper van LAVOISIER te zien.

Zie o.a. M. SPETER, Lavoisier und seine Vorläufer.

9.

ECK VON SULZBACH'S „augmentatio'' bij de verhitting van $Hg + HgO$ is niet de gewichtsvermeerdering door oxydatie.

Theatrum chemicum IV p. 1142, Argentat. 1613.
v. DEVENTER, Grepen uit de Gesch. der Scheikunde.

10.

Zonder een ingrijpende sectie-verdeeling is de geschiedenis der Wis-, Natuur- en Geneeskunde een veel te groot arbeidsgebied voor één vereeniging.