



Het adsorptievermogen van actieve koolsoorten met verschillend ladingsteeken

<https://hdl.handle.net/1874/321612>

April 198. 1985.

HET
ADSORPTIEVERMOGEN
VAN
AKTIEVE
KOOLSOORTEN
MET
VERSCHILLEND
LADINGSTEEKEN.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

J. A. A. VERLINDEN.

HET ADSORPTIEVERMOGEN VAN AKTIEVE
KOOLSOORTEN MET VERSCHILLENDE
LADINGSTEEKEN.

Diss Utrecht 1935

HET ADSORPTIEVERMOGEN VAN
AKTIEVE KOOLSOORTEN MET
VERSCHILLEND LADINGSTEEKEN

P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP MAANDAG 17 JUNI 1935,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANNES ADRIANUS ANTONIUS VERLINDEN
GEBOREN TE BREDA

DRUKKERIJ W. ANTON ABELS UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN VROUW.

Gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik om mijn gevoelens van dankbaarheid uit te spreken tegenover hen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Allereerst heb ik mij dan te richten tot U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor. Uw boeiende colleges, Uw heldere betoogtrant, Uw sympathieke persoonlijkheid, gepaard aan Uw diepgaande kennis van de physische Chemie in het algemeen en de Kolloidchemie in het bijzonder, hebben een blijvende indruk op mij gemaakt.

Ik beschouw het als een eer, dat ik dit proefschrift onder Uw leiding heb mogen bewerken. Dank zij Uw bereidwilligheid en hulp is het mij mogelijk geweest deze dissertatie binnen niet al te lange tijd te voleinden.

Vervolgens wil ik ook U, Hooggeleerde COHEN, danken voor het onderwijs, dat ik van U ontvangen heb. Tevens ben ik U erkentelijk in Uw hoedanigheid van Directeur van het van 't Hoff-laboratorium voor de faciliteiten, die Gij mij bij de bewerking van dit proefschrift geschonken hebt.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Gij hebt mij practisch en theoretisch onderwijs gegeven in de Organische Chemie. Daarvoor ben ik U dankbaar. Maar er is meer. Gij zult in mijn herinnering blijven voortleven als de scherpe opmerker, de critische geest en de stoere werker.

Verder betuig ik mijn dank aan U, Hooggeleerde ORNSTEIN, WOLFF, DE VRIES en NYLAND voor het onderwijs, dat ik van U genoten heb.

Ook U, Zeergeleerde STRENGERS, ben ik dank verschuldigd voor wat ik van U heb mogen leeren en voor Uw voortdurende belangstelling in mijn werk.

Ik wil niet nalaten mijn erkentelijkheid te betuigen aan U, Zeergeleerde MOESVELD. Uw heldere colleges zullen bij mij in aangename herinnering blijven. Ook dank ik U voor de bereidwilligheid, die Gij, als Conservator, mij betoond hebt.

Een bijzonder woord van dank wil ik richten tot U, Zeergeleerde VAN DEN AREND, die mijn eerste schreden op het pad der Chemie geleid hebt. Bij mijn eigen onderwijs herinner ik mij nog dikwijls Uw lessen.

Niet minder ben ik U erkentelijk, Zeergeleerde PIEPENBROEK, voor de groote hulpvaardigheid, die ik van U heb mogen ondervinden. Daar ik mijn werk voor het grootste deel des avonds moest verrichten en Gij dan meestal op het laboratorium aanwezig waart, hebt Gij mij onschatbare diensten kunnen bewijzen.

Tenslotte wil ik allen danken, die direct of indirect aan het tot stand komen van dit proefschrift hebben medegewerkt.

In het bijzonder wil ik hiervan noemen Mejuffrouw TRUUS KRUYT, die de radioactieve metingen heeft verricht, alsmede Drs. S. TROELSTRA, die hierbij zijn zeer gewaardeerde hulp heeft gegeven.

Mijn vriend, Drs. P. KOETS, ben ik dankbaar voor zijn medeleven met het wel en wee van dit onderzoek.

Waarde KISJES, U dank ik voor de vriendschap, die ik van U mocht ondervinden.

Eindelijk ben ik het technisch en bedienend personeel van het van 't Hoff-laboratorium erkentelijk voor de hulpvaardigheid, die het voor mij steeds aan den dag heeft gelegd.

I N H O U D.

HOOFDSTUK I.

Inleiding.

Blz.

- | | | |
|----|----------------------------------|---|
| 1. | Aktieve kool | 1 |
| 2. | Doel van het onderzoek | 3 |

HOOFDSTUK II.

Literatuuroverzicht.

- | | | |
|----|---|----|
| A. | Het kooloppervlak | 5 |
| 1. | Structuur van het kooloppervlak en aktiveering | |
| 2. | Oppervlak van positieve en negatieve kool
KRUYT EN DE KADT, FRUMKIN, SCHILOW,
KOLTHOFF, KING EN OKRENT. | |
| 3. | Bevochtigbaarheid van positieve en negatieve kool | |
| B. | Koolsuspensies en hun lading | 21 |
| 1. | Kataphoresemetingen | |
| 2. | Stabiliteit van koolsuspensies | |
| C. | Adsorptievermogen van aktieve kool | 25 |
| 1. | Adsorptie van electrolyten | |
| a. | zuuradsorptie | |
| b. | base-adsorptie | |
| c. | zoutadsorptie | |
| 2. | Adsorptie van organische electrolyten | |
| 3. | Adsorptie van niet-electrolyten | |
| 4. | Ultraporeusiteit | |
| 5. | Bevochtigingswarmte | |

HOOFDSTUK III.

Experimenteel gedeelte.

- | | | |
|----|--|----|
| A. | Bereiding der aktieve kolen | 35 |
| 1. | Aschvrij maken van Carbo Medicinalis (neu) | |
| 2. | Aktiveering der C.M.N. | |
| a. | positieveering | |
| b. | negatieveering | |
| 3. | Bereiding van suikerkool | |
| 4. | Aktiveering van suikerkool | |
| 5. | Contrôle der negatieve lading | |
| 6. | Verder negatieveeren der kolen | |

a.	negatieveering van C.M.N.	
b.	negatieveering van suikerkool	
B.	Adsorptiemetingen	41
1.	Uitvoering der bepalingen	
2.	Geadsorbeerde stoffen	
a.	phenol en Na-phenolaat	
b.	salicylzuur en Na-salicylaat	
c.	aniline en anilinechloride	
d.	m. oxybenzoëzuur, phtaalzuur en benzoëzuur	
e.	oxaalzuur en Na-oxalaat	
f.	valeriaanzuur en barnsteenzuur	
g.	resorcine	
h.	adsorptiegedrag t.o.v. NaOH, HCl en NaCl	
C.	Onderzoek van kooloppervlakken door middel van de adsorptie van Th B	65
1.	Doel van het onderzoek	
2.	Methodiek	
a.	principe der metingen	
b.	bereiding der actieve vloeistof	
c.	de adsorptiebepalingen	
d.	resultaten	
D.	Onderzoek naar de lading der kolen in suspensie	70
1.	Enkele kataphoresemetingen	
a.	macroscopische kataphoresemetingen	
b.	ultramicroscopische kataphoresemetingen	
2.	Omlading der negatieve koolsuspensies	
3.	Suspensies in NaOH en HCl	
E.	Toenemende aktiveeringsduur en adsorptie	75

HOOFDSTUK IV.

Beschouwingen naar aanleiding van het onderzoek.

A.	Oorzaak van de lading van positieve en negatieve kool	79
1.	Gedrag der kool in water	
2.	Gedrag der kool in NaOH en HCl	
3.	Hydrolytische adsorptie	
4.	Adsorptie van Th B^{++} en Th O_2^{--} ionen	
5.	Omlading der negatieve kool	
B.	Adsorptie van zwakke organische electrolyten	87

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

1. *Aktieve kool.*

Onder aktieve kool vat men in het algemeen die stoffen samen, welke voor een groot deel uit vrije koolstof bestaan, zeer poreus zijn (dus een groot inwendig oppervlak hebben) en de eigenschap bezitten gassen aan haar oppervlak te verdichten en opgeloste stoffen uit oplossingen vast te houden, dus te adsorbeeren.

Zij kan uit vrijwel elke natuurlijke koolhoudende substantie gewonnen worden. Men gebruikt practisch als uitgangstof dierlijke of plantaardige producten, zooals bloed, hout, turf, steenvruchtpitten, zaagmeel ¹⁾ enz. Door verhitting met of zonder toevoeging van $ZnCl_2$, H_2SO_4 , $CaCl_2$, KOH , enz. in aktiveeringsgassen, waarvoor men CO_2 , stoom, O_2 of verbrandingsgassen gebruikt, worden deze stoffen verkoold.

Het adsorptievermogen van aktieve kool is zeer groot en veelzijdig. Zoowel electrolyten als niet-electrolyten, capillair-aktieve en capillair-inaktieve stoffen kunnen door kool geadsorbeerd worden. Vooral echter koolstofhoudende verbindingen worden bij uitstek door aktieve kool geabsorbeerd.

Het is duidelijk, dat aktieve kool allermint een „*einheitliches*” product is en dat het behalve vrije koolstof nog vele verontreinigingen van organische en anorganische aard kan bevatten. Deze verontreinigingen zijn afkomstig van het uitgangproduct en dus voor verschillende kolen verschillend; verder van de voorbehandeling (de toegevoegde chemicaliën), de methode van aktiveeren en de temperatuur, waarbij men verhit heeft.

Voor de practijk vormen deze bijmengselen geen bezwaar. Wanneer men echter de bedoeling heeft om adsorptieverschijnselen aan aktieve kool te onderzoeken, dan spreekt het vanzelf, dat deze handelskolen zonder meer hiervoor niet geschikt zijn. Vooral

¹⁾ P. HONIG. Koll. Beih. 22, 346 (1926).

het aschgehalte speelt een belangrijke rol in de eigenschappen der aktieve kool zooals BARTELL en MILLER ¹⁾, DE KADT ²⁾, KOLTHOFF ³⁾ e.a. reeds beschreven hebben. Het adsorptievermogen voor electrolyten, en ook de peptisatie door NaOH worden door de aanwezigheid van vreemde stoffen sterk beïnvloed.

Wil men aschvrije kool bereiden, dan kan men uitgaan van rietsuiker, een product, dat door herhaald omkristalliseeren vrijwel geheel te zuiveren is (tot een aschgehalte zelfs van 0.002 %). De suiker wordt verkoold in een elektrische oven en vervolgens in een of ander aktiveeringsgas geactiveerd. Men heeft nu tenminste de zekerheid, dat geen anorganische verontreinigingen aanwezig zijn.

Een andere methode om een aschvrij preparaat te verkrijgen, is door MILLER ⁴⁾ in 1926 aangegeven en sindsdien nader onderzocht en verbeterd. Hij behandelt handelskool (bloedkool van Merck) met HCl en HF en verkrijgt een product met minder dan 0.1 % asch. Men moet echter niet vergeten, dat bij de asch slechts gevonden wordt, wat na verbranding overblijft. Organische zwavel bijv., die volgens WIBAUT ⁵⁾ in de kool voorkomt in de vorm van een koolzwavelcomplex, dat zelfs hoge aktiveeringstemperaturen kan doorstaan, wordt in de asch niet aangetoond, terwijl zij toch als vreemd bestanddeel aanwezig is.

Er is echter meer. Door de onderzoekingen van DE KADT ²⁾, FRUMKIN ⁶⁾ e.a. is gebleken, dat het capillair-electrisch gedrag van de kool afhankelijk is van de thermische voorbehandeling. Wanneer men aktieve kool, ongeacht of ze aschvrij of niet aschvrij is, bij een temperatuur van 950° in CO₂ verhit, dan verkrijgt men een product, dat, in water gebracht, een positieve suspensie geeft.

Indien de kool gedurende langere tijd in een zuurstofstroom verhit wordt bij een temperatuur van \pm 400°, dan vormt ze in water een suspensie met negatieve lading.

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⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht (1929).

³⁾ I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. 46. 549 (1927).

⁴⁾ E. J. MILLER. Coll. Symp. Mon. 5. 55 (1923).

⁵⁾ J. WIBAUT. Chem. Weekblad. 20. 242 (1923).

⁶⁾ Zie hoofdstuk II.

Bovendien blijkt, dat het eerste product, dat we gemakshalve *positieve kool* zullen noemen (het andere zullen we met *negatieve kool* aanduiden) in staat is om zuren te adsorbeeren, maar geen basen. De suspensie wordt door minder dan 0.1 m.Mol NaOH reeds gevlokt, maar door zuren gestabiliseerd.

Bij negatieve kool ontmoeten we wel base-adsorptie, gepaard gaande met een opladende werking door de toegevoegde base, daarentegen heelemaal niet of zeer weinig zuuradsorptie. Het teeken der lading kan gevonden worden door kataphoresemetingen en door bepaling der grenswaarden van de suspensies. Bovendien blijkt positieve kool een veel mindere bevochtigbaarheid te hebben dan negatieve.

Aktieve kool is, zooals uit het voorgaande volgt, allermint een gedefiniëerd product. Er kunnen onder verstaan worden kolen, die tot 10% asch bevatten, een combinatie vormen van positieve en negatieve kool, verontreinigingen bevatten van welke aard dan ook, als deze kolen maar de eigenschap hebben goed te adsorbeeren. Daarnaast is de naam aktieve kool ook bedoeld voor die zuivere producten, die zorgvuldig aschvrij zijn gemaakt en binnen zekere temperatuurgrenzen zijn verhit geweest in een koolzuur- of zuurstofstroom.

2. Doel van het onderzoek.

In de literatuur vinden we vele onderzoekingen, die het adsorptievermogen van aktieve kool behandelen. Tot vóór 1922 ¹⁾ onderzocht men vrijwel alleen aschbevattende kool, terwijl van de thermische voorbehandeling en de keuze van het aktiveeringsgas nog niets naders bekend was.

Allerlei theorieën, die sterk uiteenliepen en vaak tegenstrijdig waren, zijn over het adsorptievermogen van aktieve kool opgesteld. Oorspronkelijk wilde men de verontreinigingen verantwoordelijk stellen voor deze eigenschap en ging men dus van de gedachte uit, dat volkomen zuivere koolstof in het geheel niet zou adsorbeeren. Gaandeweg is men door het onderzoek van aschvrije kool van dit standpunt teruggekomen. Vele onderzoekingen zijn

¹⁾ E. MILLER en F. BARTELL. J. Am. Chem. Soc. 44. 1866 (1922).

met aschvrije kool gedaan, maar het temperatuur-effect en het aktiveeringsgas zijn bij de bepaling van het adsorptievermogen, vooral van organische verbindingen, nog weinig ter sprake gebracht.

Wel hebben verschillende onderzoekers de electrolyt-adsorptie bestudeerd aan aschvrije kool, die bereid was volgens het voorschrift van MILLER en dus dan een positieve kool moet zijn. Men heeft zich echter nog weinig bezig gehouden met de vergelijking van positieve en negatieve kool ten aanzien van hun adsorptiviteit.

We hadden ons bij het begin van ons onderzoek de volgende opgaven gesteld:

1e. na te gaan, wat er gebeurt bij de adsorptie van verschillende organische stoffen, liefst zwakke electrolyten, wanneer men de adsorptie meet aan positieve kool en daarna aan negatieve, die uit de positieve door verhitting in O_2 bij 425° is verkregen.

2e. door deze verschijnselen iets nader te weten te komen over het oppervlak van positieve en negatieve kool, voor zoover het adsorptiegedrag ons hierover opheldering kan geven.

Door de gevonden resultaten geleid, kwamen wij er in de loop van ons onderzoek toe ook de lading van het kooloppervlak door enkele kataphoresemetingen en omladingsverschijnselen te bestudeeren. Verder werd getracht door middel van de adsorptie van radio-aktieve ionen aan koolmonsters van verschillende aktiveeringsduur iets naders te weten te komen over de veranderingen, die aan het kooloppervlak optreden.

Alvorens wij onze eigen onderzoekingen behandelen, zullen we in het volgende hoofdstuk een overzicht geven van publicaties over actieve kool, die eenig verband hebben met onze experimenten of met de discussie onzer resultaten, die wij in hoofdstuk IV geven.

HOOFDSTUK II.

LITERATUUR-OVERZICHT.

Het groote aantal onderzoekingen, dat over actieve kool gedaan is, maakt het onmogelijk een volledig overzicht te geven van wat de literatuur daarover biedt. Bovendien is de ongelijkheid van materiaal, waarmee gewerkt is en de onbekendheid met de betekenissen, die aschgehalte en aktiveeringstemperatuur voor de eigenschappen der kool hebben, oorzaak, dat vele onderzoekingen uit wetenschappelijk oogpunt bekeken, vrijwel waardeloos zijn.

Door het werk ¹⁾, dat verschillende onderzoekers over actieve kool verricht hebben, is komen vast te staan, dat het aschgehalte van geactiveerde kolen van groote invloed is op zijn eigenschappen ²⁾. Daarbij komt nog de thermische voorbehandeling, die het gedrag der kool in menig opzicht beïnvloedt ³⁾.

Wij zullen ons zooveel mogelijk beperken tot het bespreken van die publicaties, die met aschvrije kool hebben plaats gehad en waarin tevens is aangegeven bij welke temperaturen en met welke aktiveeringsgassen de bereiding der kolen is geschied.

Na de invoering dezer beperking is het onze bedoeling in dit overzicht te bespreken, wat de nieuwere literatuur meedeelt over de volgende punten:

A. Het kooloppervlak.

1. *Structuur van het kooloppervlak en aktiveering.*

Het is nog niet zoo lang geleden, dat men meende, dat het product, hetwelk ontstaat bij verkoling van organische producten, die een groot koolstofgehalte hebben, amorf zou zijn. Daar vele dezer producten tevens de eigenschap bezaten andere stoffen te adsor-

¹⁾ Men zie E. LANDT. Koll. Beih. 37. 1 (1933).

²⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. 32, 250 (1931).
I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. 46, 549 (1927).

³⁾ N. K. CHANNEY. Trans. Elektrochem. Soc. 36, 91 (1919).
O. RUFF en P. MAUTNER. Koll. Beih. 26, 312 (1928).

beeren, dacht men, dat dit adsorptievermogen het gevolg was van deze amorfe toestand. Door de onderzoeken van DEBYE, SCHERRER ¹⁾, HOFMANN en LEMCKE ²⁾ e.a. is gebleken, dat actieve kolen bestaan uit conglomeraten van kleine, grafietachtige kristalletjes. Het oppervlak van een kooldeeltje is allerminst effen, maar bevat een groot aantal spleten en holen, waardoor het inwendige oppervlak van deze aggregaten zeer aanzienlijk kan zijn.

De doorsnede der kristalletjes moet minder dan 150 Å bedragen, zal er een voldoende adsorptievermogen aanwezig zijn. Dit verklaart, waarom bij de dichtkristallijne koolformaties als natuurlijke grafiet, Achesongrafiet, retortengrafiet, adsorptie vrijwel niet waargenomen wordt.

JENKINS ³⁾, die de structuur van actieve kool door photographie der electronenbuiging onderzocht, vond, dat de kooldeeltjes uit kleine aggregaten van vastaneengekitte kristallen van verschillende kristaltypen bestaan met een doorsnede van ongeveer 30 Å. Volgens hem kunnen de lagen, waaruit de aggregaten zijn opgebouwd, beschouwd worden als vlakken van benzolringen van 10× zoo groote afmetingen als een benzolkern.

Men kan nu verwachten, dat de hoekpunten dezer kristalvlakken zeer „reaktionsfähig” zijn.

Ze zijn dan immers op te vatten als de hoekpunten van een benzolkern zonder de H-atomen.

Behalve dit kristaltype is er nog een ander, dat afkomstig zou zijn van gebroken aliphatische ketens. Deze zouden nog actiever zijn dan de hoekpunten van de zeshoeksvlakken.

HOFMANN ⁴⁾ vond, dat de door hem onderzochte actieve koolsoorten uit grafietkristallen van ongeveer 20 Å bestonden. Tenslotte is er nog een onderzoek van F. TRENDELENBURG ⁵⁾, die tot de conclusie komt, dat er eigenlijk geen amorfe kool bestaat, maar dat elke zuivere kool steeds een grafietrooster bezit.

¹⁾ DEBYE—SCHERRER. Phys. Z. 18, 291 (1917).

²⁾ U. HOFMANN en W. LEMCKE. Z. anorg. Ch. 208, 194 (1932).

³⁾ JENKINS. Phil. mag. J. sci. 17, 457 (1934).

⁴⁾ U. HOFMANN. Ber. 61, 1180, 2183 (1928).

⁵⁾ F. TRENDELENBURG. Naturwiss. 21, 173 (1933).

Welke invloed heeft nu aktiveering op de structuur van het oppervlak? Wij bedoelen daarmee dus: als wij een kool beter geschikt maken om te adsorberen, wanneer we haar dus aktiever maken, wat gebeurt er dan met de structuur van het kooloppervlak?

Verschillende onderzoekers o.a. BRUNS en ZARUBINA ¹⁾, BACH en LEWITIN ²⁾, KING en LAWSON ³⁾ komen tot de conclusie, dat het aktiveeren van kool bestaat uit 2 processen, die zich naast elkaar afspelen:

1e. Het wegbranden van organische bijmengselen, die in samenstelling variëeren, afhankelijk van het product, waaruit men de kool bereid heeft. Bij suikerkool b.v. zijn deze verontreinigingen van koolwaterstofachtige aard. Zij moeten eerst verdreven worden door de aktiveeringsgassen om het grafietrooster bloot te leggen.

2e. Het vergrooten van oppervlak in verband met de vorming van poriën, die bij voortgezet aktiveeren ontstaan.

Vooral het eerste proces is hier het belangrijkste, want daardoor komen de aktieve plekken van het grafietkristal vrij te liggen. Volgens BERL en REINHARDT ⁴⁾ ontstaan bij het aktiveeren onverzadigde C-valenties, die de oorzaak zouden zijn van het adsorptiegedrag, want volgens hen wordt de aktiviteit van een kool bepaald door de hoeveelheid onverzadigde C-valenties, die zij bevat.

WOLF en RIEHL ⁵⁾ onderzochten het adsorptievermogen van grafietsplinters (Madagaskar-vlokken) voor emanatie. Zij brachten de grafietkristallen in emanatiehoudende lucht en legden ze daarna op een photographische plaat. Het beeld, dat ze waarnamen, toonde aan de rand een sterker zwarting dan in het midden. Volgens hen is dus een voldoende vorming van prisma-vlakken (dus zijvlakken) der microkristallijne grafietkristallen van belang voor de aktiviteit.

Zij stellen zich daarbij op het standpunt van BERL, dat deze aktieve plekken vrije C-valenties zullen zijn.

¹⁾ B. BRUNS en O. ZARUBINA. Koll. Z. 64, 279 (1933).

²⁾ N. BACH en I. LEWITIN. Koll. Z. 64, 22 (1933).

³⁾ A. KING en C. LAWSON. Koll. Z. 69, 21 (1934).

⁴⁾ E. BERL en L. REINHARDT. Z. physik. Chem. (A), 166, 81 (1933).

⁵⁾ P. M. WOLF en N. RIEHL. Z. angew. Chem. 45, 400 (1932).

Wat nu verder de oorzaak van de aktiviteit moge zijn (wij komen op pagina 10 hierop nader terug), blijkbaar is het blootleggen van het grafietrooster een van de belangrijkste factoren in het aktiveeringsproces.

Over de vergroting van het oppervlak bij voortgezette aktiveering hebben N. BACH en LEWITIN ¹⁾ onderzoekingen gedaan bij verschillende grafietsoorten; zou immers vergroting van oppervlak de voornaamste oorzaak van de toename der aktiviteit zijn, dan moest ook grafiet, waar immers reeds het kristalrooster aanwezig is, in aktieve kool zijn om te zetten. Zij onderzochten het adsorptievermogen van natuurlijke grafiet (Ceylon, Aliber) en kunstmatige (retortenkool) voor kristalviolet en phenol vóór en ná behandeling bij 1000° in CO₂ en vonden bij natuurlijke grafiet na de aktiveering minder adsorptie, bij kunstmatige iets meer.

Bovendien konden zij constateren, dat na het aktiveeren de gemiddelde dikte der oorspronkelijke onregelmatige blaadjes 2 à 3 maal zoo groot geworden was. Zij verklaren dit door de onderstelling, dat twee basisvlakken der zeshoekige prisma's samenkleven, als ze bij hooge temperatuur in aanraking met elkaar komen.

Deze onderstelling wordt versterkt door het feit, dat bij aktiveeren der Ceylongrafietblaadjes de oppervlakte ervan hoe langer hoe gladder wordt. Op zeer interessante wijze is dit onderzoek door deze beide onderzoekers gedaan. Zij onderzochten n.l. de aktiveering van een enkel deeltje door een kleine hoeveelheid grafietpoeder op een plan-parallele kwartsplaat uit te strooien, die in een kwartsbuis in een elektrische oven verhit werd bij 960-1000° in CO₂ gedurende 1-10 minuten. Van tijd tot tijd werd de plaat uit de oven genomen en microscopisch bekeken. Zij vinden dan, dat het verloop van de vormverandering van een deeltje reeds in de eerste 1-3 minuten van het aktiveeren gefixeerd is. Gedurende deze tijd vormen zich kleine, schijnbaar ronde, gaatjes, die zich bij verder ingrijpen vergrooten. Deze gaatjes verliezen geleidelijk de ronde vorm en worden zeshoekig. Het is typisch, dat het afbranden begint bij zulke gaatjes en als deze op een deeltje niet zijn, ver-

¹⁾ N. BACH en I. LEWITIN. Koll. Z. 64, 22 (1933).

schijnen ze ook gedurende het aktiveeren niet. Men is geneigd aan te nemen, dat hier vreemde roosteratomen een rol spelen, evenals HOFMANN en LEMCKE ¹⁾ ondersteld hebben.

Dat bij dit afbranden de dimensies van deze gaatjes groter worden, brengt ons op het probleem, hoe we ons het afbranden van kool moeten voorstellen.

Volgens HOFMANN ²⁾, die Röntgenonderzoekingen verrichtte bij diverse kolen, bestaat het afbranden der kristallen vrijwel alleen in een laagsgewijze verwijdering van basisvlakken. NATHALIE BACH en LEWITIN vinden echter, blijkens het voorgaande, dat ook de afbranding der zijvlakken een groote rol speelt.

Uit onderzoekingen van MEYER ³⁾ en EUKEN ⁴⁾ is gebleken, dat het aktiveeringsgas tusschen de zeshoeksvlakken van het kristal dringt en door afsplitsen van CO₂ en CO een volledige laag doet verdwijnen en een nieuw basisvlak blootlegt. Zij verbranden grafiet in zuurstof van zeer lage druk (0.005 mm). Volgens hen wordt bij temperaturen onder 1200° het aktiveeringsgas tusschen de kristalvlakken geschoven. Boven 1600° worden volgens hen de kristallen alleen aan de ribben afgebroken. En daartusschen in ligt een gebied, waarin de laagsgewijze afbraak verdwijnt en het zijdelingsche afbranden gaat optreden. Volgens hen heeft bij witte gloeihitte de verbranding van kool 40× zoo langzaam plaats als bij matige gloeihitte.

2. *Oppervlak van positieve en negatieve kool.*

Door de onderzoekingen van KRUYT en DE KADT ⁵⁾ is gebleken, dat de lading der aktieve kool in suspensie afhankelijk is van de aktiveeringstemperatuur en het aktiveeringsgas. Zooals reeds op pag. 2 is meegedeeld, gedraagt kool, die bij 950° in CO₂ is verhit geweest en in een CO₂-stroom is afgekoeld, zich in water als een positief kolloid, zooals blijkt uit kataphoresemetingen en bepaling van grenswaarden voor electrolyten.

¹⁾ U. HOFMANN en W. LEMCKE. Z. anorg. Ch. **208**, 194 (1932).

²⁾ U. HOFMANN. Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 1821 (1932).

³⁾ L. MEYER. Z. Physik. Chem. (B), **17**, 385 (1932).

⁴⁾ W. EUKEN. Z. angew. Chem. **43**, 987 (1930).

⁵⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. **32**, 250 (1931).

Uit dezelfde criteria blijkt, dat wanneer diezelfde kool laatstelijk gedurende eenige tijd verhit is geweest bij 450° in O_2 , de lading der deeltjes dan een negatieve is.

Het constateeren van deze verschijnselen is oorzaak geweest van de opstelling van tal van hypothesen over het oppervlak der kool, waarvan wij zullen vermelden allereerst het standpunt van KRUYT en DE KADT ¹⁾ en vervolgens de opvattingen van FRUMKIN c.s. ²⁾, SCHILOW c.s. ³⁾, KOLTHOFF ⁴⁾, KING ⁵⁾, en OCKRENT ⁶⁾.

Kruyt en de Kadet.

De opvatting, die deze onderzoekers over het oppervlak van actieve kool zijn toegedaan, komt voor de negatieve kool neer op een structuur van het kooloppervlak, die veel overeenkomst vertoont met een aromatisch carbonzuur.

De COOH-groepen zijn verantwoordelijk voor de negatieve lading der kool in suspensie. Hierbij vormen de H^+ -ionen het buitenbelegsel der dubbellaag, terwijl de binnenzijde ervan door de aan de kool gebonden COO^- -groepen gevormd wordt. Brengt men de kool nu in NaOH, dan zal uitwisseling plaats hebben van Na^+ - en H^+ -ionen, waardoor de indruk wordt gevestigd, alsof de base geadsorbeerd wordt.

Over het positieve kooloppervlak zijn KRUYT en DE KADT niet zoo beslist als over het negatieve. Men kan zich volgens hen voorstellen, dat men hier met carbinolgroepen van basisch karakter te

¹⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. **32**, 250 (1931).

²⁾ B. BRUNS en A. FRUMKIN. Z. physik. Chem. (A), **141**, 141 (1929) verder (A), **147**, 125 (1930).

B. BRUNS en A. PILOJAN. Z. physik. Chem. **155**, 77 (1931).

A. FRUMKIN, R. BURSTEIN en P. LEWIN. Z. physik. Chem. (A), **157**, 442 (1931).

³⁾ L. LEPIN. Z. physik. Chem. **155**, 109 (1931); physik. Z. der Sowjet-union **4**, 282 (1933).

N. SCHILOW en K. TSCHMUTOW. Z. physik. Chem. **148**, 233 (1930).

N. SCHILOW en H. SCHATUNOWSKAJA en K. TSCHMUTOW. Z. physik. Chem. **149**, 211 (1930).

⁴⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. **54**, 4473 (1932).

⁵⁾ A. KING. J. Chem. Soc. London. **1933**, 842; **1934**, 22.

A. KING en C. LAWSON. Koll. Z. **69**, 21 (1934).

⁶⁾ CH. OCKRENT. J. Chem. Soc. **1934**, 291.

doen heeft, die in staat zijn OH^- -ionen af te splitsen en de kool een positieve lading geven.

Waarschijnlijker is echter volgens hen, dat de van COOH -groepen bevrijde kool een preferente H^+ -ionen adsorptie vertoont en zich daarom in zuiver water positief laadt.

De COOH -groepen der negatieve kool stellen zij zich voor op uitstekende punten van het oppervlak, terwijl meer naar binnen nog groepen of plekken gelegen zijn, die aan de kool een positieve lading kunnen bezorgen.

Een negatieve kool heeft op zijn oppervlak zoowel negatieve als positieve ladingsplekken. De algebraïsche som der ladingen is echter negatief.

Frumkin c.s.

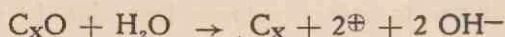
Volgens dezen Russischen onderzoeker is de potentiaal, die een kooldeeltje aanneemt, afhankelijk van het gas, waarmee de kool in aanraking is.

Hij verhit bij 950° aschvrije kool in CO_2 en evacueert vervolgens. De volledig ontgaste suikerkool neemt in water geen potentiaal aan. Zoo gauw echter de kool in aanraking komt met zuurstof, laden de kooldeeltjes zich positief. Wordt dezelfde kool gedurende eenige tijd in waterstof verhit en onder zorgvuldige vermijding van zuurstof in water gebracht, dan treedt een negatieve lading op. Het blijkt, dat de zgn. zuurstofkool wel HCl , maar geen NaOH adsorbeert, terwijl de waterstofkool zich juist omgekeerd gedraagt.

FRUMKIN beschouwt zuurstof- en waterstofkool als gaselectroden. De zuurstofkool zal dan in water gesuspendeerd een positieve lading aannemen, de waterstofkool een negatieve. Daar de suspensies van deze waterstofkool weinig stabiel zijn, heeft FRUMKIN de eigenschappen dezer kool nader onderzocht door het inbrengen van kleine hoeveelheden platina. Wij zullen echter op deze geplatineerde kool niet nader ingaan, daar deze niet meer als zuivere kool is te beschouwen.

De zuurstofkool is volgens FRUMKIN een irreversibele zuurstof-

electrode. Op het oppervlak vormen zich kool-zuurstofcomplexen, die in water OH^- -ionen kunnen afsplitsen volgens



De kool moet zodoende een positieve lading bezitten. Haar thermodynamische potentiaal zal afhankelijk moeten zijn van de H^+ -ionenconcentratie, die naar de theorie der diffuse dubbellaag van GOUY-STERN langzaam afneemt naar de potentiaal der oplossing, die = 0 is.

Deze potentiaal ϵ moet men niet verwarren met de electrokinetische potentiaal ζ die de potentiaalsprong aangeeft tusschen de vloeistoflaag, die vast met het deeltje verbonden is en de oplossing en die kataphoretisch gemeten kan worden.

KRUYT en DE KADT ¹⁾ wijzen er reeds op, dat FRUMKIN deze beide potentialen niet voldoende uit elkaar houdt. Bij toevoegen van NaOH aan de waterige koalsuspensie wordt de thermodynamische potentiaal ϵ kleiner en tevens wordt de dubbellaag dichtgedrukt. Door beide factoren wordt ζ spoedig = 0. Maar dan is ϵ nog niet = 0.

Voegt men HCl bij de waterige suspensie, dan treedt een langzaam afnemen van ζ op bij toenemende HCl-concentratie. Het verband tusschen ϵ en ζ is hier ingewikkelder, omdat naast verhooging van ϵ , uitwisseling van OH^- tegen Cl^- ionen en dikteverandering der dubbellaag optreedt. Tenslotte komt het hierop neer, dat ζ , dus de kataphoretisch meetbare potentiaal, weer = 0 kan worden, terwijl het kooloppervlak allerminst ongeladen is.

Bij de NEUNTE PHYSIKALISCH-CHEMISCHE TAGUNG, die van 20-24 September 1932 te MOSKOU gehouden werd en die zich speciaal bezig hield met de „Theorie der Oberflächenerscheinungen” zei Professor FRUMKIN ²⁾, naar aanleiding van een voordracht van LIDIE LEPIN ³⁾, waarover we verder nog komen te spreken: „Das Wesentliche in der „Theorie der Gaselektrode” besteht in der

¹⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. 32, 299 (1931).

²⁾ Phys. Z. der Sowjetunion 4, 291 (1933).

³⁾ L. LEPIN. Phys. Z. der Sowjetunion 4, 282 (1933).

Aufstellung eines Zusammenhangs zwischen den Adsorptionseigenschaften und dem elektrochemischen Potential des Adsorbenten, welcher letztere durch seine Gasbeladung bedingt wird... Die quantitative Erforschung dieser Verhältnisse ist selbstverständlich für die Aufstellung einer exakten Theorie der Adsorption von Elektrolyten an Kohlen sehr wesentlich; in den ersten Arbeiten schien es mir aber besonders wichtig fest zu stellen, dass schon die einfachste Vorstellung von der Struktur der Doppelschicht ausreicht um das Adsorptionsverhalten der sogenannten positiven Kohle zu deuten, welches bis dahin rätselhaft war. Die Möglichkeit, dass daneben auch komplizierende Faktoren auftreten, widerspricht der elektrochemischen Theorie durchaus nicht und wurde auch von mir nie verneint."

Op welke wijze de zuurstof op het oppervlak der kool voorkomt, of er dus oppervlakte-oxyden zullen zijn of niet, doet aan de methodologische waarde van de theorie van FRUMKIN geen afbreuk. Hij kan dus voor een groot deel meegaan met de opvatting van SCHILOW en zijn school, die het aanwezig zijn van oppervlakte-oxyden verantwoordelijk stellen voor de eigenschappen der kool. FRUMKIN stelt zich bij zijn theorie zuiver op thermodynamische grondslag en spreekt niet over de wijze, waarop de zuurstof op het oppervlak aanwezig is.

Tenminste voor zoover betreft de positieve kool, want bij de negatieve moet men volgens FRUMKIN al aanstonds van gecompliceerder voorstellingen uitgaan om de adsorptie-eigenschappen en de lading te kunnen verklaren.

„Ob wir dabei," aldus FRUMKIN, „von der Bildung von saueren Oberflächen-Oxyden auf der Kohleoberfläche sprechen oder die spezifische Adsorption überschüssiger Hydroxylionen annehmen, ist schliesslich belanglos, aber das Schema, welches von den elektrochemischen Vorstellungen ausgeht, verliert in diesem Falle den Vorzug der Einfachheit, da wir so wie so von spezifisches chemischen Kräften Gebrauch machen müssen."

Hij laat er echter op volgen: „Es ist ausserdem überhaupt zweifelhaft, ob diese sauren Oxyde an der Potentialausbildung teilnehmen und ob sie nicht vielmehr als eine neue Phase betrach-

tet werden müssen, welche einen Teil der Oberfläche der Kohle umhüllt."

Samenvattend komen we dus tot de conclusie, dat FRUMKIN, voor zoover betreft de positieve kool, zijn streng thermodynamische opvatting wil laten varen, maar dat hij toch van de andere kant huiverig is met gedefiniëerde oppervlakteverbindingen de eigenschappen der kool te verklaren.

Geheel anders hiertegenover staat de school van
Schilow c.s.

Deze onderzoekers hebben zich op het standpunt gesteld, dat zich op het oppervlak van actieve kool oxyden zouden bevinden, waarvan de samenstelling afhankelijk is van de aktiveerings-temperatuur. Zij zijn niet de eersten, die dergelijke oppervlakteverbindingen aannemen. Wanneer we de literatuur nagaan, komen reeds RHEAD en WHEELER ¹⁾ in 1913 met hun C_xO_y -complex, dat weliswaar geen bepaalde stoichiometrische samenstelling heeft, maar dat aangenomen wordt op grond van het verschijnsel, dat bij verbranding van kool bij hoge temperatuur meest CO , bij lagere meest CO_2 ontstaat, wat kan wijzen op 2 soorten binding van O in het oppervlak der kool.

LANGMUIR ²⁾ neemt in 1915 reeds een bepaalde kool-zuurstofverbinding aan op het kooloppervlak, waarnaar KING en LAWSON ³⁾ in hun publicaties verwijzen. (verg. ook DUBININ ⁴⁾)

KRUYT en DE KADT ⁴⁾ verklaren het negatieve karakter van kool, die bij 450° in O_2 geactiveerd is door de aanname van carboxylgroepen.

Een nieuwe gedachte brengt de voorstelling van SCHILOW dus allerminst. Hij onderscheidt in totaal 3 oppervlakte-oxyden A, B en C (fig. 1).

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

²⁾ LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. **37**, 1154 (1915); A. KING en C. LAWSON. Koll. Z. **69**, 21 (1934).

³⁾ M. DUBININ. Z. physik. Chem. (A.) **140**, 81 (1929); (A.) **150**, 145 (1930).

Zie ook B. BRUNS, M. MAXIMOWA en E. POS. Koll. Z. **63**, 286 (1933).

⁴⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. **32**, 292 (1931).

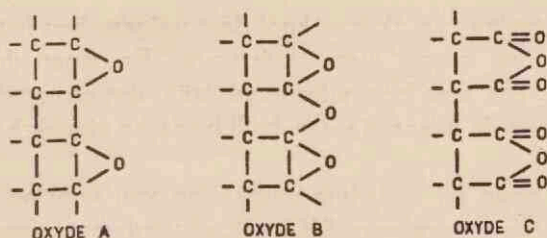


Fig. 1

Oxyde A is basevormend en bestendig bij zeer lage zuurstofdrukken. (< 2 mm.).

Oxyde B is basevormend en bestendig bij drukken, die variëeren van 2 mm. tot 40 atm.

Oxyde C, dat zuurvormend is en zich uit B kan vormen door verhitting in lucht of zuurstof bij een temperatuur van $\pm 450^\circ$.

De oxyden A en B zijn stabiel bij temperaturen beneden 1000° , bij hogere verhitting verdwijnen ze onder afsplitsing van CO, terwijl oxyde C bij verhitting van $300-800^\circ$ geleidelijk CO_2 afsplitst.

Volgens deze onderzoekers wordt het positieve karakter der kool bepaald door de opname van water. De oxyden A en B splitsen dan OH^- -ionen af, terwijl oxyde C carboxylgroepen vormt en H^+ -ionen afsplitst.

Het voordeel dezer opvatting ligt vooral in de concrete voorstellingswijze der oppervlakte-oxyden. Hierdoor kan men zich beter dan bij FRUMKIN voorstellen, hoe de vorming van de dubbel-laag bij een kooloppervlak plaats heeft.

Of er echter voldoende zekerheid bestaat voor de aanname van 2 basische oxyden A en B valt te betwijfelen. SCHILOW en TSCMUTOW ¹⁾ hebben wel een eigenaardige adsorptiecurve gevonden, die het verband tusschen de adsorptie van HCl en de zuurstofdruk voorstelt, en waarop de schrijvers de aanwezigheid van twee oxyden baseeren. Zij vinden n.l. dat de adsorptie van HCl constant blijft tot 2 mm. zuurstofdruk. Bij deze druk wordt het adsorptievermogen plotseling grooter en blijft dan bij voortgaande drukverhoging weer constant.

¹⁾ N. SCHILOW en K. TSCMUTOW. Z. physik. Chem. (A) 148, 233 (1930).

De evacuering van actieve kool doet volgens hen het adsorptievermogen voor zuren niet verdwijnen. Er moet dus volgens SCHILOW c.s. een zeer bestendig oxyde zijn, dat onverwijderbaar is en dat blijkens de adsorptie van HCl basische eigenschappen moet bezitten.

FRUMKIN vond bij volledige ontgassing van kool bij 1000°, dat het adsorptievermogen voor HCl geheel verdwenen was. Tot acht maal toe is deze proef in zijn laboratorium genomen en hij gelooft dus, dat TSCHMUTOW zijn kool niet voldoende ontgast heeft.

Evenals SCHILOW en TSCHMUTOW beweert ook BRETTSCHEIDER ¹⁾, dat ontgaste kool nog zuur adsorbeert. Zijn kool bevatte echter vrij veel asch, die dit adsorptievermogen kan veroorzaken.

Kolthoff.

Vele onderzoeken over actieve kool zijn door KOLTHOFF verricht. Vooral heeft hij zich bezig gehouden met het adsorptievermogen van actieve kool voor electrolyten en niet-electrolyten uit waterige oplossing. Bij de bespreking der adsorptie komen we hierop nader terug.

In een van zijn latere publicaties ²⁾ heeft hij echter ook het gedrag van negatieve kool nader bestudeerd, wat betreft de z.g. „acid substance”, welke zich op het kooloppervlak zou bevinden.

Bij verhitting van kool op een temperatuur van 200° in zuurstof merkte KOLTHOFF op, dat het gewicht der kool toenam, niettegenstaande de verliezen tengevolge van een geringe verbranding. Dit is een aanwijzing, dat een deel der zuurstof wordt vastgelegd op het oppervlak. Deze gefixeerde zuurstof kan niet worden verwijderd in vacuo bij 200°, zoodat men moet aannemen, dat ze irreversibel gebonden is. Ze geeft de kool echter geen zure eigenschappen, zooals uit de adsorptie voor NaOH blijkt.

Bij geleidelijke verhitting in O₂ tot 400° neemt het adsorptievermogen voor NaOH toe, zoodat nu dus het „zure” oxyde pas gevormd schijnt te worden. Bij gebruik van vochtige zuurstof

¹⁾ BRETTSCHEIDER. Z. physik. Chem. (A), 159, 436 (1932).

²⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. 54, 4473 (1932).

treedt de adsorptie van NaOH reeds bij lagere temperaturen op.

Het oxyde is zeer stabiel bij temperaturen beneden 575° ; zelfs na verhitting in hoogvacuum bij verschillende temperaturen (beneden 500°) bleek, dat het vermogen van de kool om NaOH te adsorbeeren, niet verminderde.

Wel bleek bij hoogere verhitting de NaOH-adsorptie volkomen te verdwijnen, zoodat boven 600° vrijwel geen base-adsorptie kon worden waargenomen.

Dit is dus wel in overeenstemming met de hypothese van SCHILOW, die zegt, dat het oxyde C slechts bij temperaturen beneden 850° stabiel is.

Over de eventuele oppervlakte-oxyden bij positieve kool laat KOLTHOFF zich niet uit. Wel vond hij naar het voorbeeld van A. B. LAMB en L. W. ELDER JR¹⁾, dat bij schudden van positieve en negatieve kool met normaal zwavelzuur, beide kolen een kleine hoeveelheid peroxyde afscheiden, dat kan worden aangetoond met KJ-stijfswater. De hoeveelheid peroxyde bij de positieve kool is iets grooter dan bij de negatieve.

A. King.

Deze Engelsche onderzoeker heeft een reeks van publicaties het licht doen zien onder de titel „Chemisorption”.²⁾ Hieronder wordt verstaan de adsorptie, die het gevolg is van een chemische reactie. In het geval van de koolstof dus het vormen van koolzuurstof-complexen of verbindingen.

Wat de positieve kool betreft, stelt hij zich op het standpunt van LANGMUIR³⁾ en neemt aan, dat door opname van water dit koolzuurstofcomplex in staat is OH⁻-ionen af te splitsen en dus een positieve lading aan het kooldeeltje te bezorgen.

Dit is dus ook de opvatting van SCHILOW, wat betreft het oxyde B. Wat oxyde A betreft, zijn KING en LAWSON het met FRUMKIN eens, dat een onvolledige ontgassing de oorzaak van de waargenomen zuur-adsorptie zal zijn.

¹⁾ A. B. LAMB en L. W. ELDER JR. J. Am. Chem. Soc. **53**, 157 (1931).

²⁾ A. KING. J. Chem. Soc. **1933**, 842; **1934**, 22; **1934**, 1975.

A. KING en LAWSON. Koll. Z. **69**, 21 (1934); Transact. Far. Soc. **30**, 1094 (1934).

³⁾ LANGMUIR. J. Am. Chem. Soc. **37**, 1154 (1915).

Het zure oxyde C willen zij echter niet aannemen, alsof dit COOH-groepen zouden zijn, die dus de mogelijkheid van H⁺-ionen-afsplitsing met zich meebrengen. Zij constateerden n.l. dat negatieve kool, indien slechts intensief gedroogd, niet in staat is H⁺ ionen af te splitsen. ¹⁾

Een zeer eigenaardige ontdekking deed KING ²⁾ bij het met veel water uittrekken van kolen, die bij hooge en lagere temperatuur geactiveerd waren.

Hij vond, dat na indampen, een kleine hoeveelheid kristalletjes overblijft, die hij als oxaalzuur kon identificeren.

Wel vond hij, dat kool, die intensief gedroogd is, niet in staat is oxaalzuur af te geven.

Het is echter geen specifiek verschijnsel voor negatieve kool. De hoeveelheid is bovendien zeer gering. Dit moet ook wel, daar anders bij de bepaling van het adsorptievermogen van positieve kool voor basen steeds een kleine hoeveelheid base moest gebonden worden, wat niet het geval is.

Ook KING constateert evenals A. B. LAMB en L. W. ELDER JR. ³⁾ de aanwezigheid van peroxyde op het kooloppervlak. Bij suikerkool is echter de hoeveelheid veel kleiner dan bij andere kolen.

Tenslotte willen wij nog een opvatting vermelden, die afwijkt van de boven beschrevene, en die wordt voorgestaan door

Ch. Ockrent ⁴⁾

Deze schrijver komt tot de conclusie na een analytisch onderzoek van eenige, bij verschillende temperaturen, geactiveerde koolsoorten, dat de hoeveelheid waterstof en zuurstof in deze kolen steeds in de verhouding 1 : 8 voorkomt. Dit zou dus wijzen op de aanwezigheid van water in het oppervlak. Bovendien heeft hij bij verhitting zijner kolen de volgende verschijnselen geconstateerd.

Het water, dat op de kool aanwezig is, verdwijnt niet continu, maar sterk discontinu. De desorptie heeft achtereenvolgens plaats bij temperaturen van 575°, 650°, 780° en 950°. Boven 950° blijft

¹⁾ Koll. Z. **69**, 21 (1934).

²⁾ A. KING. J. Chem. Soc. **1934**, 22.

³⁾ A. B. LAMB en L. W. ELDER JR. J. Am. Chem. Soc. **53**, 157 (1931).

⁴⁾ CH. OCKRENT. J. Chem. Soc. **1934**, 291.

volgens hem een voor alle kolen constante hoeveelheid water gebonden achter. Bij temperaturen beneden 500° heeft een gewone verdamping plaats, daar dit water als laag op het kooloppervlak aanwezig is.

Uit deze verschijnselen wil hij nu verklaren, dat het gedrag der verschillend geactiveerde kolen bepaald wordt door waterlaagjes, die geadsorbeerd zijn met verschillende adsorptie-energieën. Er zijn nu een aantal aktiveeringsenergieën noodig, die bereikt worden bij de genoemde temperaturen, om het water af te staan.

Volgens OCKRENT is de oxyde-theorie bedriegelijk. Met behulp zijner waterlaagjeshypothese kan volgens hem door aannahme van selectieve adsorptie voor H^{+} - en OH^{-} -ionen ook het capillair-electrisch gedrag en het adsorptievermogen voor electrolyten even goed verklaard worden.

Als oorsprong van de waterlaagjes, die op het kooloppervlak aanwezig zijn, beschouwt hij het water, dat bij het aktiveeringsproces door verbranding der koolwaterstoffen, die zich in het uitgangproduct bevinden, ontstaat.

Of deze voorstelling van zaken in staat is alle feiten voldoende te verklaren, valt te betwijfelen.

Een der argumenten, die OCKRENT aanhaalt om zijn hypothese voor negatieve kool te versterken, is de waarneming van KOLTHOFF¹⁾, dat vochtige zuurstof het ontstaan van het zure oppervlakte-oxyde versnelt en zelfs bij lagere temperatuur doet plaats hebben.

OCKRENT'S analyses kunnen ons niet overtuigen van de aanwezigheid van alle zuurstof op de kool in de vorm van water. Daarvoor zijn de analyses niet voldoende nauwkeurig te verrichten en bovendien kan de aanwezigheid van kool-zuurstofcomplexen een zoodanig klein zuurstofgehalte vertegenwoordigen, dat het vrijwel binnen de proeffout valt. Wij hebben zelf ook eenige analyses van actieve kool gedaan en vonden dat de hoeveelheden waterstof en zuurstof zich bij benadering steeds verhieldden als 1 : 8. En is het, wat de afsplitsing van water betreft, niet even

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. 54, 4473 (1932).

goed mogelijk, dat de oppervlakte-oxyden hun eventueel gebonden water geleidelijk afgeven?

3. *Bevochtigbaarheid van positieve en negatieve kool.*

Door KRUYT en DE KADT ¹⁾ is opgemerkt, dat positieve kool zich veel slechter laat bevochtigen dan negatieve. Ook door KOLTHOFF ²⁾ is dit bevestigd en ook wij konden aantonen bij het voegen van water of waterige oplossingen bij positieve kool, dat de geheele massa meegenomen werd naar het vloeistofoppervlak, terwijl de onderliggende vloeistof volkomen helder was. Bij negatieve kool ontstond aanstonds een donkere suspensie.

Blijkbaar verandert de positieve kool na verhitting in O₂ bij 450° zijn hydrophoob karakter en wordt hydrophiel.

Het hygroscopisch karakter van positieve en negatieve kool verschilt aanmerkelijk, zooals blijkt uit onderstaande tabel, die wij aan KOLTHOFF ontleenen.

Relatieve vochtigheids-toestand in %	Tijdsduur in dagen	Watergehalte in % bij positieve kool	Watergehalte in % bij negatieve kool.
100	18	38,4	53
100	28	40,0	53
60	18	12,5	29,2
60	28	12,4	30,5
0	18	0,0	0,0
0	28	0,0	0,0

De kool werd, na verhitting bij de daarvoor geschikte temperatuur, in exsiccators *) geplaatst met verschillende vochtigheids-toestanden bij kamertemperatuur.

De negatieve kool kan dus meer water opnemen dan de posi-

*) De positieve kool is geactiveerd bij 950°, terwijl de negatieve verkregen is door een deel der positieve gedurende 6 uur bij 400° in droge zuurstof te verhitten.

¹⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. 32, 290 (1931).

²⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. 54, 4473 (1932).

tieve. In ieder geval is het oppervlak der negatieve kool meer hydrophiel dan dat van positieve.

B. Koolsuspensies en hun lading.

1. *Kataphoresemetingen.*

KRUYT en DE KADT zijn vrijwel de eersten geweest, die zich met de kolloïdchemie der kool hebben bezig gehouden, d.w.z. zij hebben getracht suspensies te verkrijgen van aschvrije kool, waarbij eventueel optredende peptisatie niet door anorganische bijmengselen der kool veroorzaakt kon zijn.

Daarbij bleek, dat de door ons boven reeds aangeduide positieve kool in water de eigenschappen van een positief kolloïd vertoont, terwijl de negatieve kool zich als een negatief kolloïd gedraagt.

De positieve lading hunner suspensie was door de cuvet van VAN DER GRINTEN, die zij oorspronkelijk voor hun ultramicroscopische kataphoresemetingen gebruikten, niet aangetoond, terwijl de grenswaarden van KCl , K_2SO_4 en $BaCl_2$ volkomen het beeld van een positief sol vertoonden.

Zij hebben tenslotte hun toevlucht genomen tot de bepaling van de kataphoresesnelheid en daarmee van het ladingsteeken der kool met de macroscopische methode van BURTON, zooals die door KRUYT en VAN DER WILLIGEN ¹⁾ is gewijzigd. Zeer ideaal is deze wijze van meten niet, omdat het object zich niet zoo goed tot deze meting leent. Het grensvlak van de suspensie is in het algemeen niet scherp, bovendien treedt gedurende de meting sedimentatie op en werd vooral bij de positieve solen een merkwaardig verschijnsel ontdekt. Aan de positieve kant, dus bij een positief sol in het dalende been, daalde een gedeelte van het sol niet, maar steeg. Vermoedelijk is dit verschijnsel toe te schrijven aan een onvoldoende positivering van het product, dat dus nog negatief geladen deeltjes bevatte.

In ieder geval vertoonden de koolsuspensies een zeer kleine kataphoresesnelheid, terwijl hun stabiliteit goed is. DE KADT vraagt zich af of bij deze zuivere milieu's (hij maakt zijn suspensies in

¹⁾ H. R. KRUYT en P. C. V. D. WILLIGEN. Koll. Z. 44, 31 (1928)

geleidingsvermogenwater) de kataphoresesnelheid wel een maat voor de lading is. Hij zegt ongeveer het volgende: „Een deeltje, dat in kataphoretische beweging is, glijdt a.h.w. voort in een zich steeds vernieuwende sfeer van ionen. Men stelle zich nu het deeltje met dubbellaag voor in een medium, dat geen ionen bevat of kan leveren. Is dan het electricch veld homogeen, dan blijft het deeltje op zijn plaats en is het inhomogeen, dan beweegt het zich in de richting van de grootste veldsterkte. Dit is echter geen normale kataphorese. In een dergelijk milieu zullen deeltjes een normaal capillair-electrische dubbellaag kunnen hebben, zonder dat ze eenige kataphoresesnelheid vertoonen.” *)

Wil men dus kataphoresemetingen doen, die ons over de lading van het kooloppervlak inlichten, dan is het aan te raden in verdunde electrolytoplossingen te werken.

PILOJAN, KRIWORUTSCHKO en NATHALIE BACH ¹⁾ hebben bepalingen in zeer verdunde electrolytoplossingen gedaan voor verschillende kolen. Zij maken ook gebruik van de gewijzigde BURTON-methode. Daar zij ook waterstofkool onderzochten (de onderzoekers behooren tot de school van FRUMKIN, is aan het bekende BURTON-apparaat een instrument aangebracht, dat het mogelijk maakt de suspensies met waterstof te verzadigen. In onderstaande tabel geven we eenige resultaten van de metingen der ons belang inboezemende kolen.

We zien hieruit, dat bij vergrooting der HCl-concentratie de kataphoresesnelheid stijgt om natuurlijk bij hogere concentraties weer af te nemen. De auteurs verklaren dit, doordat de potentiaal-sprong tusschen kool en oplossing hooger wordt, waardoor ook de electrokinetische potentiaal, dus de kataphoresesnelheid zal toenemen.

In NaOH-oplossingen neemt bij concentratieverhoging de kataphoresesnelheid af. In water is ook volgens deze onderzoekers de kataphoresesnelheid niet nauwkeurig te bepalen. Zij baseeren

*) Dergelijke verschijnselen treden op bij kolloide oplossingen in niet-ioniseerende media. Zie ook J. L. V. D. MINNE, Diss. Utrecht 1928, pag. 28 e.v.

¹⁾ A. PILOJAN, N. KRIWORUTSCHKO en NATHALIE BACH. Koll. Z. 64. 287, (1933).

Kool	electrolyt	kataphoresesnelheid in μ /sec per V/cm
positieve kool	water	+ 1,54
"	0,1 m. mol HCl p.l.	+ 1,93
"	1 m. mol. HCl p.l.	+ 3,21
positieve kool	water	+ 2,53
"	0,2 m. mol. NaOH p.l.	+ 1,38
"	0,4 m. mol. NaOH p.l.	+ 0,63
negatieve kool	0,1 m. aeq. KCl p.l.	- 3,02
"	0,1 m. aeq. BaCl ₂ p.l.	- 1,72
"	0,1 m. aeq. LaCl ₃ p.l.	+ 0,43
"	0,1 m. aeq. ThCl ₄ p.l.	+ 3,9

dit op de vorming van zure oppervlakte-oxyden, die de positieve lading doen afnemen. De zuiverheid van het milieu zal o.i. echter wel de belangrijkste rol spelen.

Tenslotte blijkt uit de resultaten voor negatieve kool, dat deze zich in suspensie volkomen gedraagt als een negatief kolloid, zooals uit de omlading door La⁺⁺⁺ en Th⁺⁺⁺⁺ ionen te zien is. KRUYT en DE KADT¹⁾ hebben bij onderzoek naar de stabiliteit van koalsuspensies eenzelfde gedrag voor Al⁺⁺⁺ en Th⁺⁺⁺⁺ gevonden.

De omlading wordt op de volgende manier verklaard: Als kool zóó lang genegativeerd is, dat ze aanmerkelijk meer NaOH dan HCl adsorbeert, bezit ze een negatieve totaallading. Ze bevat echter naast negatieve ladingsplekken ook positieve, die OH⁻-ionen in oplossing zenden. Wanneer nu hieraan Th⁺⁺⁺⁺ ionen worden toegevoegd, worden deze door de negatieve oppervlakteladingen aangetrokken. De positieve lading der Th-ionen schermt de negatieve plekken af, zoodat bij toeneming der Th-ionenconcentratie

¹⁾ H. R. KRUYT en G. S. DE KADT. Koll. Beih. 32, 277 (1931).

de somlading door het nulpunt naar positief zal verschoven worden. Bij verdere concentratieverhoging neemt de positieve somlading toe, totdat alle negatieve ladingen afgeschermd zijn. Door het indrukken der dubbellaag zal dan de elektrokinetische potentiaal afnemen en hiermee de stabiliteit der suspensie.

Ook KRUYT en DE KADT wijzen reeds op de aanwezigheid van positieve naast negatieve ladingsplekken op het kooloppervlak.

Bij de omzetting van positieve kool (MILLERSche Kohle) in negatieve (KRUYTSche Kohle) verdwijnt de zuuradsorptie nooit geheel, wat volgens LANDT ¹⁾ er op wijst, dat bij de verhitting in zuurstof bij 450° nog wel op enkele plaatsen het basische kooloxyde zal gevormd worden.

2. Stabiliteit van koolsuspensies.

Zooals reeds in de vorige paragraaf is meegedeeld, bepaalde DE KADT ²⁾ het vlokkingsgedrag van suspensies van positieve en negatieve kool met verschillende electrolyten. Om het verloop van de stabiliteit aan te geven, bepaalde hij photometrisch de zwarteheid der suspensies. Daarbij vond hij voor positieve kool met ThCl_4 , AlCl_3 , KCl en K_2SO_4 , dat K_2SO_4 het sterkst vlokt en de genoemde chloriden minder sterk met toenemende valentie van het kation. NaOH daarentegen vlokt zeer sterk en HCl zeer weinig. Voor negatieve kool was het gedrag als voor een negatief kolloid te verwachten was, n.l. toenemende vlokking door K^+ , Ba^{++} , Al^{+++} en Th^{++++} . HCl vlokt sterk, NaOH zeer weinig. Bij Al^{+++} en Th^{++++} trad een onregelmatige reeks op (omlading). Vervolgens heeft hij nagegaan het gedrag t.o.v. NaOH van suspensies van positieve kool, die geleidelijk meer genegativeerd werd, en vond daarbij, dat bij toenemende negatieveeringsduur de suspensies in NaOH stabiel werden, terwijl HCl sterker ging vlokken.

Ook NATHALIE BACH ³⁾ heeft zich met stabiliteitsbepalingen van koolsuspensies bezig gehouden. Zij bepaalt de stabiliteit uit de

¹⁾ E. LANDT. Koll. Beih. 37, 44 (1933).

²⁾ Diss. DE KADT. Pag. 96.

³⁾ NATHALIE BACH. Koll. Z. 64, 153 (1933).

sedimentatiesnelheid der kooldeeltjes en maakt daarvoor gebruik van een photometrische methode.

Zij onderzocht het gedrag van platinabevattende „H₂-Kohle”, die wij buiten beschouwing laten, en ook dat van „O₂-Kohle”, die identiek is, zooals uit de bereiding blijkt, met onze positieve kool. Bij deze laatste kool neemt de bezinkingssnelheid der kooldeeltjes in suspensie toe in de volgorde: KCl, K₂SO₄, K₄Fe(CN)₆.

Suspensies van bij 450° genegativeerde kool heeft zij niet gemeten.

In het laboratorium van LANDT ¹⁾ is door KNOP het gedrag van positieve koalsuspensies bestudeerd. Hij vond daarbij hetzelfde vlokingsbeeld als KRUYT en DE KADT.

C. Adsorptievermogen van actieve kool.

1. Adsorptie van electrolyten.

LANDT ²⁾ geeft in zijn publicatie „Untersuchungen über aktive Kohle” o.a. een overzicht van de onderzoekingen, die handelen over adsorptie van anorganische zuren, basen en zouten aan aschvrije suikerkool.

Daar het artikel eind 1932 verschenen is en dus vrij nieuw, zullen we om niet in herhaling te treden, volstaan met het vermelden der belangrijkste feiten.

a. Zuuradsorptie.

De zgn. MILLERSche kool, dat is onze positieve kool, die dus bij 950° in CO₂ geactiveerd is, zendt OH⁻-ionen in oplossing, die een GOUY-STERNSche dubbellaag aan het grensvlak kool-oplossing vormen. Er kan nu uitwisseling van anorganische anionen tegen hydroxylionen plaats hebben, waardoor de aequivalente hoeveelheid H⁺-ionen geneutraliseerd wordt.

Voor grootere concentraties nam KOLTHOFF ³⁾ aan, dat molecu-

¹⁾ E. LANDT. Koll. Beih. 37, 41 (1933).

²⁾ E. LANDT. Koll. Beih. 37, 42 (1933).

³⁾ I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 46, 549 (1927).

laire adsorptie der zuren optrad. Volgens MEJ. R. BURSTEIN ¹⁾ is er bij lagere concentraties een typische ionenadsorptie, bij hogere echter zowel moleculaire- als ionenadsorptie.

MEJ. R. BURSTEIN deed adsorptieproeven met kool, die gedurende lange tijd in hoogvacuum verhit was geweest. Aan deze volledig ontgaste kool kon zij geen zuuradsorptie noch baseadsorptie aantoonen. Wanneer echter kleine hoeveelheden zuurstof werden toegelaten, dan adsorbeerde de kool weer HCl. Daarbij bleek, dat de hoeveelheid geadsorbeerd HCl aequivalent was met de hoeveelheid aanwezige zuurstof.

Dit wijst volgens FRUMKIN op de volgende reactie:



Bij grotere hoeveelheden HCl treedt moleculaire adsorptie op.

b. *Base-adsorptie.*

Positieve kool bezit geen adsorptievermogen voor sterke basen. Zelfs heeft MILLER ²⁾ aan versch gegloeide kool een negatieve base-adsorptie kunnen waarnemen, wat op adsorptie van het oplosmiddel moet berusten.

Deze negatieve adsorptie blijkt echter bij langer staan der suspensies af te nemen, wat de schrijver op rekening schuift van de vorming van een zuur oppervlakte-oxyde.

Ook NATHALIE BACH ³⁾ wijst erop, dat het zure oxyde niet alleen bij hogere temperatuur (450°) gevormd kan worden als bij KRUYT en DE KADT, maar bij aanwezigheid van alkali ook bij kamertemperatuur kan ontstaan.

Negatieve kool bezit een sterke alkali-adsorptie. Hierbij worden door de kool H⁺-ionen in oplossing gezonden, die met de metaal-ionen van plaats verwisselen. Daardoor komt een aequivalente hoeveelheid H⁺-ion in oplossing, die door de overmaat OH⁻-ionen geneutraliseerd wordt.

¹⁾ R. BURSTEIN, A. FRUMKIN en D. LAWROWSKAJA. Z. physik. Chem. (A), 150, 421 (1930).

²⁾ E. J. MILLER. J. Phys. Chem. 36, 2967 (1932).

³⁾ NATHALIE BACH. Koll. Z. 64, 291 (1933).

c. Zoutadsorptie.

Positieve kool vertoont hydrolytische adsorptie voor anorganische zouten en wel wordt het zuur geadsorbeerd en een aequivalente hoeveelheid base in oplossing achtergelaten.

Negatieve kool adsorbeert uit zoutoplossingen juist de base en laat de aequivalente hoeveelheid zuur achter.

Het spreekt vanzelf, dat bij kolen, die als mengtypen van positieve en negatieve kool zijn op te vatten, zoowel adsorptie van anionen als kationen kan optreden, waardoor van hydrolytische adsorptie niets gemerkt wordt.

2. Adsorptie van organische electrolyten.

MILLER ¹⁾ is de eerste geweest, die de adsorptie van basische en zure kleurstoffen aan aschvrije kool bestudeerd heeft. Zijn kool is bij 1000° in CO₂ geactiveerd en is dus positief.

Methyleenblauw in verdunde oplossingen wordt schijnbaar moleculair geadsorbeerd. In meer geconcentreerde oplossingen is de evenwichtsvloeistof zuur. Een verklaring hiervoor zou zijn, dat de methyleenblauwbase en zoutzuur naast elkaar geadsorbeerd worden, waarbij de adsorptiesnelheid voor de kleurstofbase grootter is dan voor HCl. Hij vindt n.l. dat methyleenblauwhydroxyde sneller door het adsorbens wordt opgenomen dan HCl. Het is natuurlijk niet uitgesloten, dat de kleurstof ook voor een deel moleculair geadsorbeerd wordt.

Zure kleurstoffen gedragen zich anders. Na-pikraat b.v. verliest zijn pikrinezuur en de oplossing blijft alkalisch achter. Alleen maar hydrolytische adsorptie is dit niet, want de hoeveelheid base, die overblijft, is niet aequivalent met de hoeveelheid geadsorbeerd pikraation. Dit kan verklaard worden door aan te nemen, dat pikraationen uitgewisseld worden tegen OH⁻-ionen van het oppervlak en dat andere aan het ongeladen kooloppervlak geadsorbeerd worden, zoodat hun benzolring op het oppervlak komt te liggen en hun ionogene groep naar buiten steekt. In deze toe-

¹⁾ E. J. MILLER. Coll. Symp. Mon. 5. 55 (1928).

stand zijn ze in staat zoowel Na^+ -ionen als H^+ -ionen te binden.

Een soortgelijk gedrag vertoonen de natriumzouten van koolstofrijke zuren als benzoaat, salicylaat en capronaat. Deze worden dus gedeeltelijk als zout geadsorbeerd, gedeeltelijk hydrolytisch. K-oxalaat vertoont een zuiver hydrolytische adsorptie.

KOLTHOFF ¹⁾ neemt ook voor anilinechloride en pyridine-chloride gedeeltelijk hydrolytische adsorptie, gedeeltelijk zoutadsorptie aan. Hier wordt de base meer geadsorbeerd dan het zuur, waardoor van een zuiver hydrolytische adsorptie geen sprake kan zijn.

Al deze resultaten gelden alleen voor positieve kool. Aan negatieve kool is het adsorptiegedrag van deze verbindingen nog niet nader onderzocht. Wij komen hierop echter in hoofdstuk III nader terug.

3. Adsorptie van niet-electrolyten.

Wanneer we de stoffen nagaan, die door actieve kool het best geadsorbeerd worden, dan valt ons op, dat dit vooral koolstofrijke verbindingen zijn.

Stoffen als piperidine, die wij toch onder de sterke basen kunnen rekenen, worden door positieve kool zeer goed geadsorbeerd, terwijl we juist een geheel ander gedrag zouden verwachten.

Kennelijk is er een groote attractie van kooloppervlakken voor vele koolstofbevattende verbindingen, wat tot het bekende adagium „*Similia similibus solvuntur*” aanleiding kan geven.

Deze spreuk behelst echter slechts het constateeren van een feit, een verklaring voor het verschijnsel geeft ze allerminst.

Het kooloppervlak zelf (en niet de ladingsplekken) moet wel een bijzondere aantrekkingskracht bezitten voor koolstofverbindingen.

BRUNS en FRUMKIN ²⁾ konden immers aantonen, dat de benzoë-zuuradsorptie aan hoogverhitte kool onafhankelijk was van de hoeveelheden platina, die hij op het kooloppervlak bracht en van de gassfeer (H_2 of O_2), waarin de kool behandeld was.

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **46**, 568 (1927).

²⁾ B. BRUNS en A. FRUMKIN. Z. physik. Chem. **141**, 150 (1929).

FREUNDLICH ¹⁾ zegt, over de adsorptie van kool het volgende:

1e. aromatische verbindingen worden beter geadsorbeerd dan aliphatische;

2e. de invoering van de sulfogroep doet de adsorptie afnemen;

3e. Cl en NO₂ in de benzolkern verhoogen de adsorptie.

SCHILLOW en NEKRASSOW ²⁾ voegen hier naar aanleiding van een groot onderzoek over „Adsorption und Chemischer Natur einiger organischer Verbindungen” aan toe:

1e. in homologe reeksen doorloopt de toename der adsorptie overeenkomend met het toenemend aantal CH₂ groepen een maximum voor de middelste termen.

2e. invoering van de meeste radicalen verhoogt de adsorptie, behalve van OH- en SO₃H-groepen.

3e. optisch-actieve isomeren worden even sterk geadsorbeerd.

4e. voor disubstitutieproducten van benzol geldt, dat het ortho-isomeer het sterkst geadsorbeerd wordt. Normale ketens worden beter geadsorbeerd dan isoverbindingen.

5e. onverzadigde trans-isomeren worden beter geadsorbeerd dan cis-isomeren en de overeenkomstige verzadigde verbindingen.

6e. bij gelijk aantal koolstofatomen worden de aliphatische verbindingen sterker dan de cyclische geadsorbeerd.

Jammer is, dat voor de meeste onderzoeken, die over deze adsorptie gedaan zijn, gebruik is gemaakt van kool, die aschhoudend was. *)

Bovendien weet men meestal niet, welke de thermische voorbehandeling der gebruikte kolen is, zoodat het mogelijk is, dat de onderzoekers met de meest uiteenloopende kooltypen gewerkt hebben.

¹⁾ H. FREUNDLICH. Kapillarchemie. 2te Auflage, pag. 266.

Men denke eraan, dat de door FREUNDLICH bedoelde kool *niet* aschvrij is.

²⁾ N. SCHILLOW en B. NEKRASSOW. Z. physik. Chem. **130**. (Cohen-Festband) 64 (1927).

^{*)} E. J. MILLER (Coll. Symp. Mon. **5**, 55, 1928), die met aschvrije positieve kool gewerkt heeft, zegt, dat vermeerdering van het aantal hydrophiele groepen in het molecuul als COOH, CN, OH, Cl, CONH₂, HSO₃ de verbinding minder adsorptief maakt.

Dat het aschgehalte op de adsorptie van niet-electrolyten invloed heeft, blijkt wel uit het onderzoek van KOLTHOFF ¹⁾, die vond, dat alkaloiden aan ruwe handelskool goed en aan gezuiverde kool niet geadsorbeerd worden. Dat positieve kool een ander adsorptievermogen voor niet-electrolyten vertoont dan negatieve, is niet waarschijnlijk. Vergelijkende onderzoeken hierover zijn niet gedaan. Wel blijkt uit een publicatie van KING ²⁾, waarop wij nader terugkomen, dat de negatieve kool in het algemeen minder adsorbeert dan de positieve. Tot die conclusie komen ook BRUNS en MAXIMOWA ³⁾. Zij deden de kolen verschillende organische verbindingen adsorberen uit de gasphase.

Daar het doel van ons onderzoek was, na te gaan in hoeverre dit adsorptievermogen verschilde, worden in hoofdstuk III de experimenteele resultaten beschreven en in hoofdstuk IV nader beschouwd.

Wat de adsorptie aan uitgesproken positieve kool betreft, zij nog gewezen op een onderzoek van LANDT en KNOP ⁴⁾, die de verdringing van aan kool geadsorbeerd zoutzuur door termen van homologe reeksen bestudeerd hebben. Zij vergelijken daarbij de waarde van de verdringingsfactor.

$$K = \frac{\text{aantal verdrongen HCl mol.}}{\text{aantal geadsorbeerde organ. mol.}}$$

Nu blijkt bij alcoholen en vetzuren de waarde van K met opklimmend aantal C-atomen evenredig toe te nemen. Dit verklaren zij door aan te nemen, dat de C-atomen zich vlak tegen het kooloppervlak aan leggen en de Cl-ionen van het oppervlak verdringen.

Zoo nemen zij aan, dat benzoëzuur zich met zijn benzolring op het koolstofoppervlak neervlijt, terwijl de COOH-groep in de oplossing steekt. Deze oriëntatie lijkt dus geheel op die, welke plaats heeft aan het grensvlak alcohol-water, ⁵⁾ en is in overeenstemming met de oriëntatietheorie van HARKINS.

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **46**, 568 (1927).

²⁾ A. KING. J. Chem. Soc. **1934**, 1976.

³⁾ B. BRUNS en M. MAXIMOWA. Phys. Z. der Sowjetunion **4**, 554 (1933); gerefereerd in Chem. Zentr. Blatt **1934**, II, 3738.

⁴⁾ E. LANDT en W. KNOP. Z. physik. Chem. (A.), **162**, 331 (1932).

⁵⁾ H. R. KRUYT. Colloids, 2nd edition, pag. 47.

4. *Ultraporeusiteit.*

NEKRASSOW ¹⁾ en DUBININ ²⁾ vonden, dat bij sommige geactiveerde suikerkolen de regel van TRAUBE niet geldt, m.a.w. bij opklimmend aantal C-atomen in een homologe reeks van vetzuren blijkt de adsorptiviteit niet toe te nemen, zij vermindert met stijgend moleculair gewicht.

NEKRASSOW verklaart dit gedrag van suikerkool, dat van dat van andere koolsoorten afwijkt, door een sterk polair karakter van het suikerkooloppervlak, terwijl DUBININ de fijnkristallijne structuur van de door hem amorf aangenomen actieve kool voor deze afwijking verantwoordelijk stelt.

LANDT en BHARGAVA ³⁾ en MILLER ⁴⁾ hebben voor verschillende suikerkolen de regel van TRAUBE getoetst en in orde bevonden.

De verklaring, die LANDT voor dit merkwaardig gedrag geeft, is, dat op het oppervlak der suikerkool veel fijne poriën aanwezig zijn, die wel in staat zijn kleine moleculen op te nemen, maar die voor de grootere moleculen ontoegankelijk zijn. De ter beschikking staande oppervlakte is dus voor kleine moleculen groter dan voor groote, zoodat, wanneer men dit in rekening brengt, de omkeering van de regel van TRAUBE slechts schijnbaar is.

Deze eigenschap van de suikerkool duidt LANDT aan met de term: „Ultraporeusiteit”, die afkomstig is van HERBST.

Door deze onderstelling zou dan tevens verklaard zijn, waarom de fijn-capillaire rijstkolen en ook suikerkolen, die LANDT onderzocht heeft, voor melasse-kleurstoffen weinig adsorptievermogen vertoonden. En ook, waarom KOLTHOFF ⁵⁾ vond, dat alkaloiden aan suikerkool practisch niet geadsorbeerd werden. Wanneer de suikerkolen, die DUBININ ⁶⁾ gebruikte en die eerst 2 uur bij 800° geactiveerd waren, gedurende 8 tot 50 uur werden nageactiveerd, dan was de omkeering van de regel van TRAUBE volkomen verdwenen.

¹⁾ B. NEKRASSOW. Z. physik. Chem. (A), **136**, 379 (1928).

²⁾ M. DUBININ. Z. physik. Chem. **140**, 81 (1929).

³⁾ E. LANDT. Koll. Beih. **37**, 48 (1933).

⁴⁾ E. MILLER. Coll. Symp. Mon. **5**, 55 (1928).

⁵⁾ I. M. KOLTHOFF. Rec. Trav. Chim. **46**, 549 (1927).

⁶⁾ M. DUBININ. Z. physik. Chem. **150**, 145 (1930).

Daaruit blijkt dus reeds aanstonds, dat de overgang van amorf naar kristallijn niet de oorzaak kan zijn, want bij deze lange aktiveeringstijd zal de kool toch zeker een volkomen grafietstructuur bezitten.

Ook KNOP ¹⁾ kon aantonen, dat bij voortgezette aktiveering de waargenomen afwijking van de regel van TRAUBE ophield te bestaan.

KING ²⁾ heeft zich eveneens met dit verschijnsel bezig gehouden.

Hij aktiveerde suikerkolen o.a. bij 450° in O₂ en bij 950° in CO₂ en ging het adsorptievermogen na van deze kolen voor moleculen van verschillende grootte en komt daarbij tot de volgende verrassende resultaten. Kleine moleculen worden al door ongeactiveerde suikerkool geadsorbeerd, terwijl voor grotere de adsorptie pas veel later optreedt. Voor congoroed zelfs pas na een aktiveeringstijd van 30 uur. Onderstaande tabel geeft eenige getallen uit zijn publicatie.

Aktiv. duur in uren	temp.	gas	CH ₃ COOH	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ COOH	eosine	congo-rood
0	450°	O ₂	24,6	51,8	45,4	6,7	0	0
2	"	"	26,0	64,2	63,6	49,8	0	0
4	"	"	31,2	71,4	67,0	73,4	0	0
7	"	"	33,2	86,2	82,5	88,4	0	0
11	"	"	34,4	88,7	90,8	100,2	0,7	0
30	"	"	34,6	95,0	106,2	116,4	3,5	0
0	950°	CO ₂	24,6	51,8	45,4	6,7	0	0
2	"	"	38,4	68,5	59,8	60,1	0	0
4	"	"	48,0	81,6	86,6	83,7	1,5	0
7	"	"	57,6	103,0	101,2	108,4	2,7	0
11	"	"	64,6	119,9	129,0	134,4	4,4	3,1

¹⁾ W. KNOP. Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 83, 125, 78 (1933).

²⁾ A. KING. J. Chem. Soc. 1934. 1975.

We zien o.a. hieruit, dat aan de regel van TRAUBE voldaan wordt bij voldoende lange aktiveeringstijd. Dit wijst dus op het grooter worden van de poriëndimensies.

Wij vestigen er de aandacht op, dat bij gelijke aktiveeringsduur blijkbaar de positieve kool meer actief is als adsorbens dan de negatieve.

Uit deze tabel blijkt tevens, hoe voorzichtig men moet zijn met het berekenen van de grootte van oppervlakten uit adsorptiemetingen. Dit is reeds langer bekend. PANETH en RADU ¹⁾ vonden bij de berekening van de oppervlakken van Carbo Medicinalis Neu van Merck en geactiveerde suikerkool uit het adsorptievermogen voor methyleenblauw, Ponceau 2 R en aceton voor het oppervlak der C.M.N. rep. 220, 119, en 452 m² per gram kool en voor dat van de suikerkool 24,8, 0 en 55,9 m² per gram kool.

Ook uit de toename van het specifiek gewicht (bulk density) blijkt, dat bij voortgezette aktiveering de voor de verdringingsvloeistof toegankelijke poriën in aantal grooter worden. Men heeft getracht hierin een maat te vinden voor het adsorptievermogen van verschillende aktieve koolsoorten.

5. Bevochtigingswarmte.

Onder bevochtigingswarmte verstaan we de hoeveelheid warmte in Cal., die door 1 gram adsorbens bij innig mengen met een vloeistof ontwikkeld wordt, als het mengproces isotherm verloopt. De bevochtigingswarmte staat in nauw verband met het adsorptievermogen van het adsorbens, zooals uit verschillende onderzoekingen ²⁾ blijkt.

Organische vloeistoffen vertoonen in het algemeen een grootere bevochtigingswarmte bij aanraking met aktieve kool dan water, hoewel de waarden voor verschillende koolpreparaten sterk uiteenloopen. Zeker zal de aktiveeringstemperatuur hier een belangrijke rol spelen. Ook het watergehalte der kool is van belang, zooals HONIG ³⁾ meedeelt.

¹⁾ Geciteerd door A. KING. J. Chem. Soc. 1934. 1975.

²⁾ P. HONIG. Koll. Beih. 22. 405 (1926).
L. GURWITSCH. Koll. Z. 32. 80 (1923).

³⁾ P. HONIG. Koll. Beih. 22. 404 (1926).

In verband met de in de vorige paragraaf beschreven „Ultraporeusiteit” vonden wij een publicatie van BELL en PHILIP ¹⁾, die het verband tusschen bevochtigingswarmte en adsorptievermogen hebben bestudeerd. Zij vinden deze warmte niet zoozeer een maat voor het adsorptievermogen dan wel voor de „retentivity” van het adsorbens.

Zij bestudeerden de adsorptie van benzoldamp aan kolen, die bij 700°, 800° en 900° geactiveerd zijn gedurende 9 en 24 uur en verstaan onder „retentivity”, dat we willen vertalen door „fixeer- vermogen” de hoeveelheid damp, die door 1 gram dampvrije kool wordt achtergehouden bij evacuatie. (dit is meestal 80 à 90% van de geadsorbeerde hoeveelheid).

Zij komen tot de conclusie, dat de bevochtigingswarmte voor benzol met de aktiveeringsduur toeneemt. Zij bepaalden daarnaast het adsorptie- en fixeervermogen en vonden, dat bij niet te lange aktiveeringstijden de bevochtigingswarmte evenredig is met beide. Bij langere aktiveering is slechts een evenredigheid met het fixeervermogen aan te toonen. Dit wijst er op, dat in de groote poriën een hoeveelheid damp condenseert, die bij evacuatie verwijderd wordt.

Wat de adsorptie uit oplossingen betreft, onderzochten zij het adsorptievermogen voor benzoëzuur, naphthalinesulfonzuur en methyleenblauw door kolen, die voortdurend langer geactiveerd waren. Het resultaat was, dat de bevochtigingswarmte voor benzol bij dezelfde aktiveeringstijden evenredig is met het adsorptievermogen voor benzoëzuur, wat o.i. op een soortgelijke oriëntatie van beide aan het kooloppervlak moet wijzen. Bij de beide andere stoffen neemt het adsorptievermogen, dat de eerste 7 uur zeer gering is, na langer aktiveeren toe en wordt dan snel grooter.

Blijkbaar is dus hier weer sprake van ontoegankelijkheid van het oppervlak voor groote moleculen.

¹⁾ S. H. BELL en J. C. PHILIP. J. Chem. Soc. 1934. 1164.

HOOFDSTUK III.

Experimenteel gedeelte.

A. Bereiding der aktieve kolen.

1. *Aschvrij maken van Carbo Medicinalis (neu).*

Wij gingen uit van een preparaat, Carbo Medicinalis (neu) van Merck, korthedshalve met C.M.N. aangeduid, dat op het van 't Hoff-laboratorium aanwezig was. Volgens voorschrift van DE KADT ¹⁾ is deze kool gemakkelijk aschvrij te maken.

Ons uitgangspunt bevatte 1.33% asch, die voor een groot deel uit CaSO_4 , wat Fe_2O_3 en SiO_2 bestond.

Van deze kool brachten wij telkens ongeveer 2.5 gram in een kwartsschuitje; dit werd in een kwartsbuis geschoven, die in een Heraeusoven verhit werd. De temperatuur in de oven bedroeg 950° . Na 20 minuten gloeien lieten wij schuitje met inhoud in het buiten de oven uitstekende deel van de kwartsbuis afkoelen.

De aldus behandelde C.M.N. kookten wij in porties van 15 gram met geconcentreerd HCl op, waarna gedecanteerd werd en water toegevoegd. Deze bewerking herhaalden wij eenige malen, totdat zooveel kool in suspensie bleef, dat verder decanteeren te groote verliezen met zich zou meebrengen.

Daarna zogen wij af op een gehard filter (merk Schleicher und Schüll) in een Büchner trechter.

De koolmassa werd nu opgekookt met gedestilleerd water, weer gefiltreerd en deze bewerking werd zeven maal herhaald. Het nu resterende rookten wij met HF in een platinaschaaltje af en kookten het weer op de bovenbeschreven manier met geconcentreerd HCl op. Dezelfde manipulaties als vóór het afrooken werden herhaald en tenslotte filtreerden wij door een gehard filter en spoelden eenige malen met dubbel gedestilleerd water om de laatste verontreinigingen te verwijderen.

Dit eindproduct werd gedroogd in een droogstof gedurende

¹⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht, 1929. blz. 83.

2 uur bij een temperatuur van 120° . Het aschgehalte bedroeg nu 0.06%.

Dat de behandeling met HF inderdaad beteekenis heeft, bleek uit het aschgehalte der kool vóór en nà het afrooken.

vóór 2,1280 gram kool gaven 4.8 mgr. asch (0.23%)

2,3530 gram kool gaven 4.8 mgr. asch (0.21%)

nà 2,7435 gram kool gaven 1.7 mgr. asch (0.06%)

2,6349 gram kool gaven 1.6 mgr. asch (0.06%)

Op deze wijze werd ongeveer 425 gram kool aschvrij gemaakt.

2. Aktiveering der C.M.N.

Het was onze bedoeling ons geheele product eerst positief te maken en daarna een deel ervan te negatieveeren. Wij konden dan zeker zijn, dat geen onvoldoend verkoolde resten, die de adsorptieverschijnselen konden vertroebelen, op het oppervlak achterbleven. Wij zullen nu eerst onze methodiek bespreken.

a. *Positiveering.* Bij deze bewerking maakten wij gebruik van het voorschrift, dat DE KADT ¹⁾ in zijn dissertatie beschrijft.

Eerst werd de geheele hoeveelheid kool positief gemaakt door verhitting in een CO_2 -stroom bij 950° . Voor dit doel gebruikten wij weer de elektrische oven, waarin een kwartsbuis van ± 1 meter lengte was gelegd. In het eene uiteinde werd een slijpstuk bevestigd als in fig. 2 is aangegeven. Dit slijpstuk bezit een zijtak

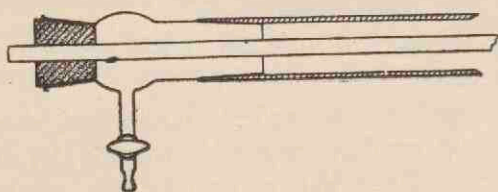


Fig. 2

met kraan voor de aanvoer van het aktiveeringsgas, terwijl in het uiteinde ervan een kurk is aangebracht, waardoorheen het kwartsomhulsel van een thermo-electrische

pyrometer is geschoven. Het uiteinde van deze pyrometer reikte tot op ongeveer de helft van de kwartsbuis, zoodat de temperatuur van het middengedeelte van de oven werd gemeten.

Het benodigde CO_2 deden wij in een tempo van 8 liter per uur

¹⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht, 1929. blz. 79.

(d.i. 5 à 6 bellen per sec.) stroomen vanuit de cylinder door een waschflesch met H_2SO_4 , en eenige buizen, die chloorcalcium bevatten. Het andere uiteinde der kwartsbuis lieten wij open.

In porties van $2\frac{1}{2}$ gram werd de kool in een kwartsschuitje in de oven gebracht en gedurende 5 maal 5 minuten verhit. Na elke 5 minuten verhitten lieten wij het schuitje met inhoud gedurende 3 minuten afkoelen in het koudere buisgedeelte, dat buiten de oven uitstak. De kool werd dan overgebracht in een agaten mortier, waarin we haar omwerkten en gesinterde stukjes fijnwreven. Vervolgens werd zij wederom in een schuitje gedaan en in de oven gebracht.

Na deze bewerkingen deden wij de kool in een vacuum-exsiccator, die geëvacueerd werd. Dit geschiedde om geadsorbeerd CO_2 zooveel mogelijk te verwijderen. Na eenige malen geëvacueerd te hebben en daarop lucht te hebben doen toetreden (die CO_2 -vrij was) werd de kool in een goedsluitende stopflesch bewaard.

b. *Negativeering*. Het op bovenstaande wijze verkregen product werd „negatief” gemaakt door verhitting in een zuurstofstroom bij een temperatuur van 425° . De zuurstof leidden wij nu behalve door H_2SO_4 en chloorcalcium ook nog door een buisje met natronkalk. De gasstroom had hetzelfde tempo als bij CO_2 .

De kool werd hier gedurende 3 maal 5 minuten in de oven gebracht en na elke verhitting goed omgewerkt en fijngewreven.

Bij dit negativeeren van C.M.N. deed zich het volgende verschijnsel voor, dat oorzaak was, dat wij ook tot suikerkool onze toevlucht namen.

Wanneer wij de positieve kool in de zuurstofstroom bij 425° brachten, namen wij de reuk van SO_2 waar en konden zelfs met een kaliumjodaatstijfelpapiertje dit gas aantonen. Tevens merkten wij op, dat bij 450° de kool soms plotseling ontvlamde.

Om de zekerheid te hebben, dat dit SO_2 van de kool afkomstig was, bepaalden wij het zwavelgehalte van de C.M.N. volgens CARIUS. Wij vonden daarbij een zwavelgehalte van 0.9%.

Is de zwavel mogelijk verantwoordelijk voor de ontvlaming van deze kool? Wij zijn geneigd dit te gelooven, omdat suikerkool onder dezelfde omstandigheden verhit, dit verschijnsel niet te zien gaf.

Deze vondst was aanleiding voor ons om ook de bereiding van suikerkool ter hand te nemen, omdat we dan een nog zuiverder product dan C.M.N. tot onze dispositie hadden. Of het kleine zwavelpercentage groote invloed zal uitoefenen op de eigenschappen der kool, meenen wij op grond van onze ervaringen te mogen betwijfelen. Wel meenen we, dat de aanwezigheid van kleine hoeveelheden zwavel in kool de aktiviteit, dus de „aanmaak” van oppervlak bij aktiveering ten goede kan komen en ertoe kan bijdragen een meer poreus product te leveren. Vooral door het onderzoek van NATHALIE BACH ¹⁾ lijkt onze meening verdeigbaar.

3. *Bereiding van Suikerkool.*

Wij gingen uit van 1500 gram „Saccharose für kalorimetrische Zwecke” van Kahlbaum. Het aschgehalte bedroeg 0.002%.

Wij verhitten deze suiker in porties van 50 gram in een groote kwartskroes, die in een open electrisch oventje geplaatst was. Onder voortdurend roeren werd de temperatuur hiervan opgevoerd tot 500 à 600° C., waarna de geheel verkoolde inhoud van de kroes werd fijngestampt in een agaten mortier. Door uitzeven scheidden wij de fijne deeltjes van de grovere, welke laatste wij weer fijn poederden.

Na deze bewerking werd de kool in porties van 4 gram gedurende 1 uur in een automatisch mortier gewreven. Van het aldus behandelde product bepaalden wij het aschgehalte. Dit bedroeg 0.06% en is dus even groot als dat van de C.M.N.

4. *Aktiveering van de Suikerkool.*

a. *Positiveering.* De gepoederde kool werd op dezelfde wijze als bij de C.M.N. is beschreven, bij een temperatuur van 950° in een CO₂-stroom gegloeid. Wij verhitten 6 maal 8 minuten, waarbij we na elke verhitting gedurende 3 minuten lieten afkoelen. Bij de eerste en tweede verhitting ontweken de meeste dampen. Daarna werd hoegenaamd geen rook- of gasontwikkeling meer waargenomen.

¹⁾ NATHALIE BACH en I. LEWITIN. Koll. Z. 64. 22 (1933).

Na deze eerste aktiveering werd de kool in porties van 1.5 gram gedurende 3 uur fijngewreven in een automatisch mortier.

Daarna volgde de tweede aktiveering, waarbij evenals bij de C.M.N. gedurende 5 maal 5 minuten verhit werd bij 950° in een CO_2 -stroom. Nadat ook dit product eenige malen geëvacueerd was in een vacuum-exsiccator, brachten wij de kool in een goed gesloten stopflesch.

b. *Negativeering.* Voor de negativeering van deze kool handelden wij op gelijke wijze als bij de negativeering van C.M.N. is beschreven. Ook hier werd 3 maal 5 minuten in een O_2 -stroom verhit bij 425° .

5. *Contrôle der negatieve lading.*

Wij verkeerden in de meening, dat de kolen, waarvan in § 2 en § 4 de negativeering besproken is, inderdaad een negatieve lading zouden hebben, wanneer ze in suspensie werden gebracht. Wij hadden ons immers bij deze bewerking gehouden aan DE KADT's voorschriften en konden bij toevoeging van NaOH een duidelijke peptisatie der kool waarnemen. Dit criterium gebruikt DE KADT ook voor het constateeren der negatieve lading zijner kool.

Bij meting der kataphoresesnelheid met behulp van een ultramicroscopische bepaling bleek, dat de positieve kolen een positieve lading bezaten, maar dat de negatieve kolen in geen geval negatief waren.

De „negatieve” C.M.N. bleek n.l. zwak positief te zijn, terwijl bij de „negatieve” suikerkool een kataphoresesnelheid = 0 werd gevonden.

Omdat DE KADT onaangename ervaringen had gehad met een ultramicroscopische bepaling der kataphorese ¹⁾, maten wij suspensies van onze kolen volgens de macro-methode van BURTON, in de verbeterde methodiek van KRUYT en v. D. WILLIGEN. ²⁾

Bij afdeling D van dit hoofdstuk zullen wij deze en andere kataphoresemetingen nader bespreken.

Wij vonden voor de positieve kolen (C.M.N. zoowel als suiker-

¹⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht, 1929. blz. 12.

²⁾ H. R. KRUYT en P. C. v. D. WILLIGEN. Koll. Z. 44. 31 (1928).

kool) een positieve lading, voor de zgn. negatieve was door de geringe stabiliteit der suspensies geen voldoende zekerheid te verkrijgen.

Tenslotte moesten we onze toevlucht nemen tot de bepaling van grenswaarden der suspensies.

De suspensies, die wij voor dit doel maakten, bevatten 1 gram kool op 200 cc. dubbel gedestilleerd CO_2 -vrij water. Na 3 uur schudden lieten wij de kool gedurende 4 uur bezinken, waarna met een hevel, waarop een merkteeken was aangegeven, in een stopflesch de bovenstaande vloeistof werd overgebracht. Dan brachten wij in de vlokglasjes 10 cc. suspensie, waarna 5 cc. electrolyt-oplossing werd toegevoegd. De beoordeeling geschiedde na 24 uur.

Wij vonden de volgende grenswaarden:

	KCl. in m.aeq.p.l.	BaCl ₂ in m.aeq.p.l.	K ₂ SO ₄ in m.aeq.p.l.
+ C.M.N.	1,4	1,9	0,35
— C.M.N.	0,25	0,20	0,12
+ Suikerkool	0,5	0,6	0,05

De negatieve suikerkool was niet in suspensie te brengen. Reeds na een uur stond een volmaakt heldere vloeistof boven de bezonken kool. Uit bovenstaand tabelletje blijkt, dat de positieve kolen inderdaad zich als een positieve suspensie gedragen, maar dat de negatieve geen beeld van een negatieve suspensie geven.

De negatieveering van onze kolen was dus nog niet ver genoeg voortgeschreden. De positieve ladingen overheerschten nog de negatieve.

Wij vermoeden, dat de snelheid van de gasstroom, die DE KADT gebruikte, grooter is geweest dan de onze. Wij kunnen dit niet nagaan, daar DE KADT geen nadere stroomsnelheid vermeldt.

Daar dus bleek, dat onze kolen nog niet negatief waren, gingen wij over tot het verder negatieveeren van onze C.M.N. en suikerkool.

6. *Verder negatieveeren der kolen.*

Daarbij merkten wij op, dat de C.M.N. een veel langere verhittingstijd noodig heeft dan de suikerkool om een voldoende groote negatieve lading te verkrijgen.

a. *Negativeering van C.M.N.* Wij verhitten de C.M.N., die wij voor negatief hadden gehouden, in porties van $2\frac{1}{2}$ gram in de elektrische oven bij een temperatuur van 425° in een zuurstroom. De gasstroom gaven wij een kleinere snelheid dan bij onze eerste aktiveeringen n.l. ongeveer 4 liter per uur, wat op 3 à 4 bellen per sec. neerkomt. Wij verhitten eerst gedurende 5 maal 9 minuten, terwijl na elke verhitting de kool omgewerkt werd en opnieuw in de schuitjes gedaan. Het aldus verkregen product bleek praktisch niet in suspensie te gaan, zoodat wij geen grenswaardbepaling hieraan konden uitvoeren. Wij verhitten nogmaals 8 maal 5 minuten, waarna we een eindproduct verkregen met een goed aantoonbare negatieve lading.

De gevonden grenswaarden waren:

KCl.	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
in m.aeq.p.l.	in m.aeq.p.l.	in m.aeq.p.l.
3,2	0,4	3,5

Wij maten ook hier een suspensie, die 3 uur geschud was en daarna 4 uur met rust gelaten. De beoordeeling geschiedde eveneens na 24 uur.

Uit de grenswaarden bleek, dat we hier met een werkelijk negatieve kool te doen hadden.

b. *Negativeering van Suikerkool.* Bij de behandeling van deze kool viel ons op, dat, reeds na een verhitting van 5 maal 9 minuten bij 425° onder dezelfde omstandigheden als bij C.M.N., de kool een voldoende negatieve lading bevat. De gevonden grenswaarden zijn hier:

KCl.	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
in m.aeq.p.l.	in m.aeq.p.l.	in m.aeq.p.l.
6	0,9	6

Ook hier hebben we dus te doen met een negatieve kool.

B. Adsorptiemetingen.

1. *Uitvoering der bepalingen.*

Voordat wij een verslag geven van de resultaten onzer adsorptiebepalingen van verschillende stoffen aan de door ons bereide

kolen, willen we een algemeene beschrijving vooraf laten gaan, waarin onze wijze van werken wordt meegedeeld.

Wij wogen in weegfleschjes een bepaalde hoeveelheid kool af (bij elke reeks van metingen staat aangegeven hoeveel), daarbij rekening houdende met het feit, dat door het voortdurend openen van de stopflesschen het vochtgehalte der kolen grooter werd. Wij bepaalden daarom van tijd tot tijd het vochtgehalte van onze kolen, door verhitting gedurende 2 uur bij 115° in een droogstoof.

Als in de verder in dit hoofdstuk voorkomende tabellen vermeld staat, dat gebruikt werd 100 mgr. kool, dan beteekent dit 100 mgr. droge kool.

De kolen werden gebracht in schudcilindertjes met ingeslepen stop van Jenaglas met een inhoud van ± 70 cc. Bij elke adsorptiebepaling schudden wij na toevoeging van 50 cc. oplossing de inhoud van de cilindertjes door elkaar. Wij herhaalden dit om de 5 minuten en filtreerden na ± 30 minuten af door een filterkroes van Jenaglas (maat G 4). De eerste 10 cc. filtraat werden weg-ge worpen.

Het was ons gebleken, dat centrifugeeren van koolsuspensies vooral voor deze fijn gepoederde kolen niet het gewenschte resultaat opleverde. Wij hielden n.l. na centrifugeeren in een groote centrifuge, die 3000 omwentelingen per minuut maakt, nog vol-maakt zwarte suspensies over.

Het is natuurlijk van het grootste belang, dat de filterkroezen na gebruik goed gereinigd worden. Wij slaagden erin de aanwezige kool te verwijderen door verwarmen van de filters in chroomzuur gedurende 2 uur.

Daarna werden ze grondig eerst met koud, dan met kokend water en tenslotte met gedestilleerd water uitgewasschen. Wij konden na deze behandeling niet het minste spoor van chroom-zuur meer ontdekken. Na drogen gedurende 1 uur in een droog-stoof waren ze weer voor gebruik gereed.

2. *Geadsorbeerde stoffen.*

Bij de keuze van verbindingen, die voor adsorptie in aanmerking kwamen, waren wij gebonden aan twee factoren.

- 1e. de te adsorbeeren stoffen moesten in water oplosbaar zijn,

2e. ze moesten gemakkelijk quantitatief te bepalen zijn.

Wat de eerste factor betreft, waren dus alle in water onoplosbare stoffen, als koolwaterstoffen, buitengesloten, terwijl de tweede factor ons als vanzelf voerde naar die stoffen, welke met behulp van een titreermethode te bepalen waren.

In de volgende bladzijden zullen wij nu de revue laten passeeren die verbindingen, waarvan wij de adsorptie gemeten hebben. Het lijkt ons echter goed de door ons bereide kolen van een aanduiding te voorzien, vooral omdat we naast het adsorptievermogen van de positieve kolen en dat der negatieve kolen, ook het adsorptievermogen van die kolen bepaald hebben, welke we oorspronkelijk voor negatieve hadden aangezien. We stellen dus in de volgende bladzijden de positieve kolen voor door + C.M.N. en + suiker-kool, de vermeende negatieve kolen door C.M.N., „T.P.” en suiker-kool „T.P.” („T.P.” beteekent „tusschenproduct”) en de negatieve kolen door — C.M.N. en — suikerkool.

a. Phenol en Natriumphenolaat.

Het voor onze metingen benoodigde phenol was een preparaat van Kahlbaum: „Synthetisches Phenol”, dat werd gedestilleerd. Het bij 181 ° C. overgegene product koelden wij onder voortdurend roeren af in ijswater en bewaarden dit in een bruine stopflesch.

De oplossingen werden gemaakt in uitgekookt dubbel gedestilleerd water (dat CO₂-vrij was).

De oplossingen van Na-phenolaat verkregen wij door bij een phenoloplossing van bekende concentratie een berekende hoeveelheid CO₂-vrije natronloog te voegen.

De bepaling van phenol geschiedde volgens de oude methode van KOPPESCHAAR.¹⁾

Wij brachten daartoe 10 cc. van een phenoloplossing in een Jenastopfleschje van 200 cc., voegden 10 cc. eener oplossing toe van KBrO₃ en KBr, die ± 0,1 n. was en 5 cc. 4 n. HCl-oplossing, schudden de inhoud van het gesloten fleschje gedurende 1 minuut en lieten dan 10 minuten staan. Daarna werd 5 cc. eener normaal

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. Maszanalyse 2te Auflage, blz. 521.

TABEL 1 PHENOL

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol per gr. kool
+ C.M.N. $k = 2,80; \frac{l}{n} = 0,26$	100	11,11	3,55	3,78
	100	8,94	1,98	3,48
	100	7,32	1,32	3,00
	100	5,55	0,62	2,47
C.M.N. „T.P.” $k = 2,51; \frac{l}{n} = 0,26$	100	11,11	4,05	3,53
	100	8,94	2,37	3,29
	100	7,32	1,55	2,88
	100	5,55	0,78	2,38
— C.M.N. $k = 1,99; \frac{l}{n} = 0,26$	100	10,54	4,54	3,00
	100	7,90	2,69	2,60
	100	5,27	1,14	2,06
	100	3,78	0,50	1,64
+ Suikerkool $k = 1,91; \frac{l}{n} = 0,13$	100	12,92	8,09	2,41
	100	11,11	6,33	2,39
	100	6,56	2,27	2,14
	100	3,70	0,40	1,65
Suikerkool „T.P.” $k = 1,72; \frac{l}{n} = 0,15$	100	12,92	8,23	2,34
	100	11,11	6,51	2,30
	100	6,56	2,52	2,02
	100	3,70	0,57	1,56
— Suikerkool $k = 1,53; \frac{l}{n} = 0,16$	100	10,54	6,36	2,09
	100	7,90	4,06	1,92
	100	5,27	1,87	1,70
	100	4,42	1,26	1,58

TABEL 2 Na-PHENOLAAT.

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_o in m. mol. p. liter	c_e in m. mol. p. liter	x/m in m. mol. p. gr. kool	x/m (OH ⁻)	x/m (H ⁺)
+ C.M.N. $k = 1,17; \frac{l}{n} = 0,26$	100	9,69	5,98	1,85	—	—
	100	7,75	4,24	1,75	—	—
	100	5,81	2,76	1,52	—	—
	100	3,88	1,36	1,26	—	—
C.M.N. „T.P.” $k = 1,03; \frac{l}{n} = 0,26$	100	9,69	6,36	1,66	0,21	—
	100	7,75	4,55	1,60	0,21	—
	100	5,81	3,00	1,40	0,20	—
	100	3,88	1,58	1,15	0,20	—
+ Suikerkool $k = 1,16; \frac{l}{n} = 0,15$	100	9,69	6,60	1,54	—	—
	100	7,75	4,66	1,54	—	—
	100	5,81	3,00	1,40	—	—
	100	3,88	1,41	1,23	—	—
Suikerkool „T.P.” $k = 1,03; \frac{l}{n} = 0,15$	100	9,69	6,93	1,38	0,11	—
	100	7,75	5,02	1,36	0,11	—
	100	5,81	3,33	1,24	0,11	—
	100	3,88	1,67	1,10	0,11	—

KJ-oplossing toegevoegd en na 5 minuten titreerden wij met 0,1 n. Na-thiosulfaat-oplossing.

Bij het Na-phenolaat gingen wij als volgt te werk:

Wij voegden bij 10 cc. der oorspronkelijke oplossing en bij 10 cc. der oplossing, waaruit geadsorbeerd was, een bepaald aantal cc. H_2SO_4 van bekende titer en titreerden met NaOH terug (indicator broomkresolgroen) tot dezelfde blauwe kleur. Uit het verschil in aantallen cc.'s NaOH kon dan berekend worden hoeveel base door de kool geadsorbeerd was.

In Tabel 1, alsmede in de verder volgende, beteekenen de gebruikte letters:

C_o = de concentratie der opgeloste stof vóór adsorptie.

C_e = de concentratie der opgeloste stof ná adsorptie.

x/m = het aantal m.mol.stof, dat door 1 gram kool geadsorbeerd wordt.

$x/m(OH^-)$ en $x/m(H^+)$ = het aantal m.aeq. OH^- en H^+ , dat door 1 gram kool geadsorbeerd wordt.

Tenslotte zijn bij de meeste adsorptie-isothermen aangegeven de waarden voor k en $1/n$, waarmee bedoeld worden de grootheden uit de adsorptie-isotherm van FREUNDLICH:

$$x/m = kc \ 1/n$$

k beteekent dus de adsorptie per gram kool voor het geval de concentratie = 1 is.

$1/n$ is de richtingscoëfficiënt van de gelogarithmeerde kromme.

Tabel 1 en 2 geven de resultaten weer voor phenol en Na-phenolaat, terwijl in fig. 3 de gevonden waarden grafisch voorgesteld zijn. Bij phenolaat geeft de kromme lijn de adsorptie van het phenolaation aan.

Uit deze tabellen volgt dat:

1e. phenol aan de positieve kolen beter geadsorbeerd wordt dan aan de negatieve,

2e. de waarden voor $1/n$ bij de drie C.M.N.kolen, alsmede bij de drie suikerkolen gelijk zijn,

(Ook bij Na-phenolaat vinden we dezelfde waarden voor $1/n$ als bij phenol).

3e. de adsorptie van phenolaat is veel geringer dan van phenol,

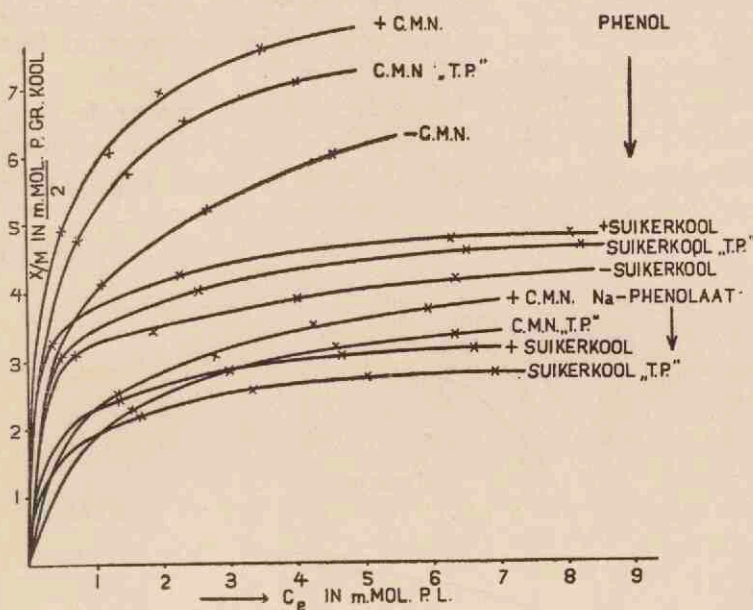


Fig. 3

4e. bij de positieve kolen blijken de oplossingen van Na-phenolaat vóór en ná adsorptie evenveel titreerbare base te bevatten,

5e. bij de negatieve kolen resteert na adsorptie een oplossing, die minder titreerbare base bevat.

b. Salicylzuur en Na-salicylaat.

Wij gebruikten een preparaat van Kahlbaum: „Salizylsäure” p.a. en maakten hiervan, zonder voorafgaande reiniging, onze oplossingen in dubbel gedestilleerd CO₂-vrij water.

Voor natriumsalicylaat-oplossingen werd aan een salicylzuuroplossing van bekende concentratie de berekende hoeveelheid NaOH toegevoegd.

De bepaling van het salicylzuur en het salicylaation geschiedde weer bromometrisch volgens de methode van KOPPESCHAAR. ¹⁾

Wij deden ook eenige bepalingen, waarbij het salicylzuur acidimetrisch getitreerd werd met phenolphthaleïne als indicator. Deze methode gaf practisch dezelfde resultaten.

Bij het natriumsalicylaat handelden wij, voor zoover de base-, resp. zuuradsorptie betreft, op dezelfde wijze als bij Na-phenolaat. Wij gebruikten echter phenolphthaleïne als indicator. Tabel 3 en 4, alsmede fig. 4 geven de resultaten onzer metingen weer.

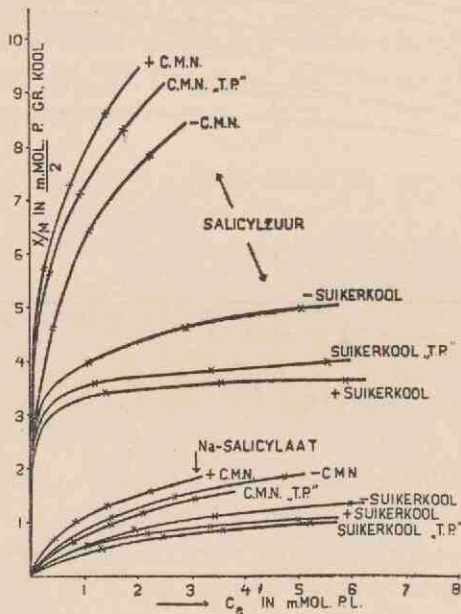


Fig. 4

Wij merken op dat:

1e. salicylzuur aan de positieve C.M.N. beter geadsorbeerd wordt dan aan de negatieve, hoewel het verschil niet zoo groot is als bij phenol.

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. Maszanalyse 2te Auflage, blz. 521.

TABEL 3 SALICYLZUUR

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	C _o in m. mol. p.l.	C _e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. per gr. kool
+ C.M.N. $k = 3,89 ; \frac{I}{n} = 0,25$	100	10	1,41	4,29
	100	8	0,71	3,64
	100	6	0,27	2,86
	500	10	0,17	0,98
C.M.N. „T.P.” $k = 3,65 ; \frac{I}{n} = 0,24$	100	10	1,70	4,15
	100	8	0,88	3,56
	100	6	0,32	2,84
	500	10	0,10	0,99
- C.M.N. $k = 3,07 ; \frac{I}{n} = 0,30$	100	10	2,20	3,90
	100	7,5	1,00	3,20
	100	5	0,39	2,30
+ Suikerkool $k = 1,67 ; \frac{I}{n} = 0,05$	100	9,47	5,88	1,80
	100	7,10	3,55	1,77
	100	4,73	1,34	1,69
	500	8,00	0,12	0,79
Suikerkool „T.P.” $k = 1,74 ; \frac{I}{n} = 0,07$	100	9,47	5,57	1,95
	100	7,10	3,33	1,88
	100	4,73	1,19	1,77
	500	8,00	0,10	0,79
- Suikerkool $k = 1,94 ; \frac{I}{n} = 0,15$	100	10	5,05	2,48
	100	7,5	2,91	2,29
	100	5	1,06	1,97

TABEL 4 Na-SALICYLAAT

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m (sal)	x/m (H ⁺)	x/m (OH ⁻)
+ C.M.N. $k = 0,55; \frac{1}{n} = 0,44$	500	10	2,23	0,78	0,27	—
	500	8	1,39	0,66	0,24	—
	500	6	0,8	0,52	0,21	—
	500	4	0,44	0,36	0,18	—
C.M.N. „T.P.” $k = 0,37; \frac{1}{n} = 0,58$	500	10	3,06	0,69	—	0,00
	500	8	2,07	0,59	—	0,00
	500	6	1,43	0,46	—	0,00
	500	4	0,8	0,32	—	0,00
— C.M.N. $k = 0,44; \frac{1}{n} = 0,44$	250	9,15	4,72	0,885	—	0,00
	250	6,10	2,67	0,686	—	0,00
	250	4,05	1,40	0,531	—	0,00
+ Suikerkool $k = 0,29; \frac{1}{n} = 0,36$	500	10	4,96	0,50	0,106	—
	500	8	3,35	0,46	0,101	—
	500	6	2,17	0,38	0,097	—
	500	4	1,04	0,30	0,092	—
Suikerkool „T.P.” $k = 0,25; \frac{1}{n} = 0,42$	500	10	5,22	0,48	—	0,00
	500	8	3,55	0,44	—	0,00
	500	6	2,46	0,35	—	0,00
	500	4	1,29	0,27	—	0,00
— Suikerkool $k = 0,34; \frac{1}{n} = 0,38$	250	9,15	5,93	0,644	—	0,00
	250	6,10	3,40	0,540	—	0,00
	250	4,05	1,90	0,429	—	0,00

Bij de suikerkolen is het verschijnsel andersom. Hier adsorbeert de negatieve kool beter dan de positieve.

2e. de waarden voor $1/n$ zijn zoowel bij de C.M.N. als bij de suikerkool voor de negatieve kolen grooter dan voor de positieve.

3e. bij de positieve kolen is voor natrium-salicylaat een hydrolytische adsorptie van salicylzuur waar te nemen, echter in veel mindere mate als waarin het salicylaation wordt geadsorbeerd. Dit wijst op een zoutadsorptie naast hydrolytische adsorptie.

4e. bij de negatieve kolen bevat de evenwichtsvloeistof geen overmaat zuur of base.

Het heeft de schijn, of het Na-salicylaat aan negatieve kolen moleculair geadsorbeerd wordt. Of wordt het salicylaation in dezelfde mate geadsorbeerd als het NaOH?

c. *Aniline en anilinechloride.*

Voor het maken onzer oplossingen gebruikten wij een zeer zuiver, volkomen kleurloos product, dat door DRs. G. J. VAN GILS na zorgvuldig rectificeeren verkregen was.

De oplossingen van anilinechloride werden verkregen uit een bekende aniline-oplossing en de berekende hoeveelheid HCl.

De bepalingen van aniline deden wij weer volgens de bromometrische methode van KOPPESCHAAR. ¹⁾

De aciditeit van anilinechloride werd bepaald met NaOH (indicator phenolphthaleïne).

Het chloorion werd bepaald met de methode van VOLHARD. ²⁾ Erg nauwkeurig is deze methode voor kleine concentraties, als waarmee wij werkten, niet.

Tabel 5 en 6 en fig. 5 vermelden de gevonden data.

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. *Maszanalyse* 2te Auflage, blz. 521.

²⁾ I. M. KOLTHOFF. *Maszanalyse* 2te Auflage, blz. 237.

TABEL 5 ANILINE

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. per gr. kool
+ C.M.N. $k = 2,82; \frac{l}{n} = 0,30$	100	12,12	3,73	4,19
	100	9,70	2,40	3,65
	100	8,48	1,78	3,35
	100	7,27	1,25	3,01
- C.M.N. $k = 1,78; \frac{l}{n} = 0,37$	100	12,12	5,43	3,35
	100	9,70	3,84	2,93
	100	8,48	3,09	2,69
	100	7,27	2,35	2,46
+ Suikerkool $k = 2,05; \frac{l}{n} = 0,15$	100	12,12	6,64	2,74
	100	9,70	4,48	2,61
	100	8,48	3,52	2,48
	100	7,27	2,50	2,39
- Suikerkool $k = 1,63; \frac{l}{n} = 0,25$	100	12,12	6,86	2,63
	100	9,70	4,87	2,42
	100	8,48	3,94	2,27
	100	7,27	3,05	2,11

TABEL 6 ANILINECHLORIDE

Kool	hoeveel- heid kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m (an.) in m. mol. per gr. kool	x/m (Cl ⁻)	x/m (H ⁺)
+ C.M.N. $k = 0,35; \frac{I}{n} = 0,30$	200	9,95	7,45	0,625	0,17	0,18
	200	7,96	5,57	0,60	0,16	0,17
	200	5,97	3,88	0,52	0,15	0,16
	200	3,98	2,19	0,45	0,17	0,17
C.M.N. „T.P.” $k = 0,29; \frac{I}{n} = 0,30$	200	9,95	7,83	0,53	0,09	0,10
	200	7,96	5,97	0,50	0,09	0,10
	200	5,97	4,19	0,45	0,09	0,10
	200	3,98	2,43	0,385	0,08	0,09
- C.M.N.	100	10,80	8,97	0,92	—	0,24
	100	7,20	5,53	0,84	—	0,22
+ Suikerkool $k = 0,43; \frac{I}{n} = 0,16$	200	9,95	7,61	0,585	0,07	0,07
	200	7,96	5,66	0,575	0,07	0,06
	200	5,97	3,85	0,53	0,07	0,06
	200	3,98	2,07	0,475	0,07	0,08
Suikerkool „T.P.” $k = 0,35; \frac{I}{n} = 0,18$	200	9,95	8,00	0,49	0,04	0,04
	200	7,96	5,93	0,51	0,05	0,04
	200	5,97	4,10	0,465	0,04	0,04
	200	3,98	2,40	0,395	0,04	0,04
- Suikerkool	100	10,80	9,02	0,89		0,16
	100	7,20	5,63	0,785		0,11

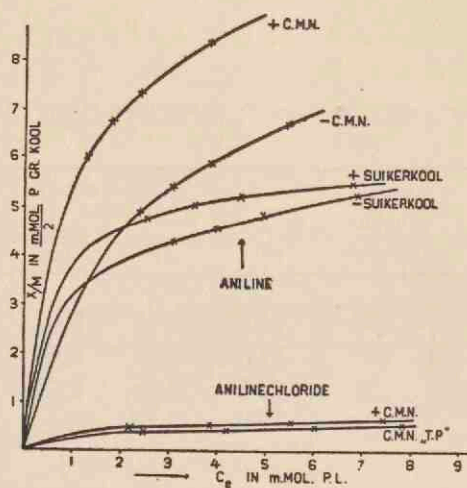


Fig. 5

Uit deze tabellen blijkt dat:

1e. aniline aan de positieve kolen beter geadsorbeerd wordt dan aan de negatieve en wel ongeveer in dezelfde verhouding als bij phenol,

2e. de waarden voor $1/n$ bij aniline zijn voor de negatieve kolen groter dan voor de positieve,

3e. bij alle kolen is een zoutadsorptie waar te nemen, hoewel bij de positieve kolen een grotere hoeveelheid zuur geadsorbeerd wordt dan bij de negatieve,

4e. de waarden van $1/n$ bij anilinechloride zijn ongeveer gelijk aan die bij aniline voor de positieve kolen.

d. *M. oxybenzoëzuur, phtaalzuur en benzoëzuur.*

Door het abnormaal gedrag van salicylzuur, vooral bij suiker-
kool, waar de negatieve kool een grooter adsorptievermogen ver-
toonde dan de positieve, wilden wij onderzoeken of ook bij andere
aromatische zuren een dergelijk gedrag zich voordeed. Daar wij
meenden, dat mogelijk de orthostand van OH en COOH bij het
salicylzuur oorzaak was van deze abnormaliteit, maten wij het
adsorptievermogen van m. oxybenzoëzuur aan positieve en nega-
tieve suiker-
kool. Toen ons bleek, dat ook deze verbinding zich als
salicylzuur gedroeg, onderzochten wij phtaalzuur en benzoëzuur,

daar wij wilden nagaan of misschien de COOH groep dit vreemde gedrag met zich meebracht.

Het m.oxybenzoëzuur werd op ons verzoek bereid op het Organisch laboratorium, waarvoor wij gaarne onze dank uitspreken.

Phtaalzuur en benzoëzuur waren preparaten van Kahlbaum p.a., die wij gebruikten zonder verdere zuivering.

Wij bepaalden m.oxybenzoëzuur bromometrisch, phtaalzuur en benzoëzuur acidimetrisch met neutraalrood als indicator.

Tabel 7, 8 en 9 en fig. 6 en 7 geven de gevonden waarden.

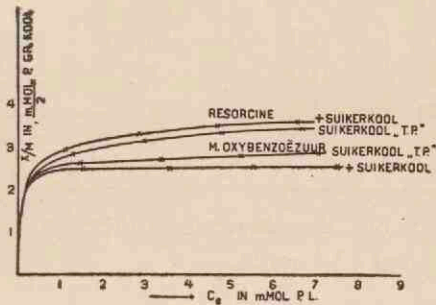


Fig. 6

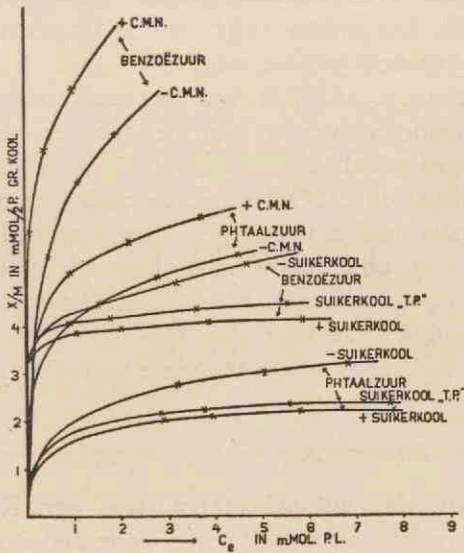


Fig. 7

TABEL 7 META-OXYBENZOËZUUR

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. per gr. kool
+ Suikerkool $k = 1,18; \frac{1}{n} = 0,03$	100	10	7,52	1,24
	100	8	5,54	1,23
	100	6	3,58	1,21
	100	4	1,59	1,20
Suikerkool,, T.P.” $k = 1,20; \frac{1}{n} = 0,04$	100	10	7,18	1,41
	100	8	5,26	1,37
	100	6	3,39	1,30
	100	4	1,46	1,27

Bij figuur 6 zijn ook de adsorptie-isothermen van resorcine geteekend, die bij tabel 13 hooren.

Uit bovenstaande tabellen zien we, dat ten aanzien van alle drie zuren de negatieve suikerkool een grooter adsorptievermogen bezit dan de positieve. Bovendien blijkt, dat bij langduriger negativeering dit vermogen nog grooter wordt.

Bij de negatieve C.M.N. is van een omkeering geen sprake, hoewel de adsorptie-isothermen hier niet zoo ver uit elkaar loopen als bij phenol het geval is.

Toch is blijkbaar de COOH-groep oorzaak van dit verschijnsel. Maar dan moesten ook aliphatische zuren deze omkeering te zien geven. Dat dit niet zoo is, blijkt uit de hieronder volgende adsorptie-bepalingen van oxaalzuur, waarbij wij tevens vermelden de uitkomsten van ons onderzoek van Na-oxalaat, valerianaanzuur en barnsteenzuur, waarvan wij echter geen volledige isothermen bepaald hebben.

e. Oxaalzuur en Na-oxalaat.

Het oxaalzuur, dat wij gebruikten, was een Kahlbaum p.a.-preparaat. Na-oxalaat werd verkregen door omkristalliseeren van een purissimum-preparaat.

TABEL 8 PHTAALZUUR

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. per gr. kool
+ Suikerkool $k = 0,97; \frac{l}{n} = 0,06$	100	10	7,81	1,10
	100	8	5,81	1,10
	100	6	3,90	1,05
	100	5	2,93	1,04
Suikerkool „T.P.” $k = 1,00; \frac{l}{n} = 0,08$	100	10	7,68	1,16
	100	8	5,66	1,17
	100	6	3,82	1,09
	100	5	2,87	1,07
- Suikerkool $k = 1,12; \frac{l}{n} = 0,18$	100	10	6,84	1,58
	100	8	5,06	1,47
	100	6	3,22	1,39
+ C.M.N. $k = 2,57; \frac{l}{n} = 0,16$	100	10	3,70	3,15
	100	8	2,16	2,92
	100	6	0,92	2,54
- C.M.N. $k = 2,04; \frac{l}{n} = 0,19$	100	10	4,52	2,74
	100	8	2,90	2,55
	100	6	1,52	2,23

TABEL 9 BENZOËZUUR

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. p. gr. kool
+ Suikerkool $k = 1,94; \frac{1}{n} = 0,038$	100	10	5,88	2,06
	100	8	3,92	2,04
	100	6	2,02	1,99
	100	5	1,10	1,95
Suikerkool „T.P.” $k = 2,04; \frac{1}{n} = 0,055$	100	10	5,66	2,22
	100	8	3,64	2,18
	100	6	1,80	2,10
	100	5	0,92	2,04
- Suikerkool $k = 2,07; \frac{1}{n} = 0,16$	100	10	4,66	2,67
	100	8,15	3,15	2,50
	100	6	1,54	2,23
+ C.M.N. $k = 4,52; \frac{1}{n} = 0,16$	100	10	0,98	4,51
	100	8,15	0,39	3,88
	100	6	0,06	2,97
- C.M.N. $k = 3,40; \frac{1}{n} = 0,265$	100	10	1,92	4,04
	100	8,15	1,12	3,52
	100	6	0,46	2,77

Wij bepaalden het oxaalzuur acidimetrisch (indicator phenolphthaleïne). Bij natriumoxalaat bepaalden wij het oxalaation oxydimetrisch, terwijl de H^+ - en OH^- -ionenconcentratie acidimetrisch werd bepaald (indicator phenolphthaleïne).

Daar de hoeveelheid geadsorbeerd oxalaat gering is en de oxydimetrische bepaling ervan niet bijster nauwkeurig in dit geval, geven we van natriumoxalaat slechts enkele waarnemingen, waaruit blijkt, dat de evenwichtsvloeistof bij positieve kool basisch achterbleef, terwijl de evenwichtsvloeistof bij negatieve kool zuur was.

De hoeveelheid achtergebleven base resp. zuur en geadsorbeerd zuur resp. base zijn vrijwel aequivalent.

In tabel 10 en fig. 8 vermelden we de resultaten voor oxaalzuur en in tabel 10a enkele getallen van Na-oxalaat.

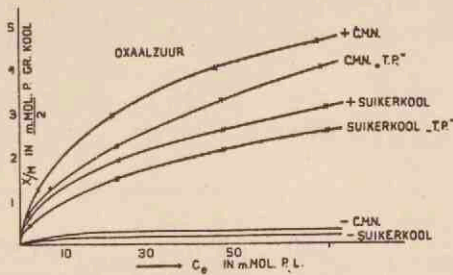


Fig. 8

f. Valeriaanzuur en barnsteenzuur.

Van beide stoffen gebruikten wij een p.a.-preparaat. De bepaling geschiedde bij beide acidimetrisch. (indicator neutraal-rood). Zie verder tabel 11 en 12.

Wat de gevonden waarden voor oxaalzuur, valeriaanzuur en barnsteenzuur betreft, merken wij op:

- 1e. dat de positieve kool in alle gevallen beter adsorbeert dan de negatieve,
- 2e. dat bij het oxaalzuur de verschillen voor beide kolen het grootst zijn, bij de andere zuren zijn deze verschillen aanmerkelijk minder.

TABEL 10 OXAALZUUR

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. p. gr. kool
+ C.M.N.	100	75	70,45	2,27
	100	50	46,05	1,97
	100	25	22,15	1,42
	100	5	3,75	0,62
C.M.N. „T.P.”	100	75	71,0	2,00
	100	50	46,8	1,60
	100	25	22,8	1,10
	100	5	4,3	0,35
- C.M.N.	500	25	22,95	0,205
	500	16,67	15,06	0,160
+ Suikerkool	100	75	71,95	1,53
	100	50	47,50	1,25
	100	25	23,12	0,95
	100	5	4,22	0,38
Suikerkool „T.P.”	100	75	72,45	1,28
	100	50	47,9	1,05
	100	25	23,55	0,73
	100	5	4,55	0,23
- Suikerkool	500	25	23,60	0,140
	500	16,67	15,56	0,110

TABEL 10a NATRIUMOXALAAT.

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_o in m. aeq. p.l.	c_e (oxa- laat) in m. aeq. p.l.	x/m (oxa- laat) in m. aeq. p. gr. kool	x/m (H ⁺)	x/m (OH ⁻)
+ C.M.N.	100	148,3	148,1	0,10	0,10	—
C.M.N. „T.P.”	100	148,3	148,3	0,00	—	0,12
+ Suikerkool	100	148,3	148,2	0,05	0,05	—
Suikerkool „T.P.”	100	148,3	148,3	0,00	—	0,08

TABEL 11 VALERIAANZUUR.

Kool	hoeveelh. kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. p. gr. kool
+ C.M.N.	100	10,53	3,49	3,52
	100	6,26	1,29	2,48
- C.M.N.	100	10,53	5,51	2,51
	100	6,26	2,54	1,86
+ Suikerkool	100	10,53	6,65	1,94
	100	6,26	2,76	1,75
- Suikerkool	100	10,53	7,18	1,68
	100	6,26	3,52	1,47

TABEL 12 BARNSTEENZUUR

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. per gr. kool
+ C.M.N.	100	10	6,27	1,86
- C.M.N.	100	10	7,60	1,20
+ Suikerkool	100	10	7,32	1,34
- Suikerkool	100	10	8,28	0,86

g. *Resorcine.*

Om te onderzoeken of ook meerdere OH-groepen aan een benzol-kern omkeeringsverschijnselen zouden teweegbrengen, bepaalden wij de adsorptie van resorcine aan suikerkool.

Het resorcine was een Kahlbaum preparaat p.a., de bepaling geschiedde bromometrisch. ¹⁾ Tabel 13 en fig. 6 geven aan, dat geen omkeering plaats heeft.

h. *Adsorptiegedrag t.o.v. NaOH, HCl en NaCl.*

Het is reeds langer bekend, dat kool, die bij hoge temperatuur (950°) in koolzuurgas verhit is geweest, geen base, maar wel zuur adsorbeert, terwijl bij zouten als NaCl bleek, dat het zuur hieruit hydrolytisch geadsorbeerd werd en dus de aequivalente hoeveelheid base in de evenwichtsvloeistof achterbleef.

Bij negatieve kool zijn door KOLTHOFF ²⁾ eenige oriënterende onderzoeken gedaan over zijn gedrag t.o.v. NaOH, HCl en NaCl. Hem bleek, dat negatieve kool NaOH wel, maar HCl niet

¹⁾ I. M. KOLTHOFF. Maszanalyse 2te Auflage, blz. 521.

²⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. 54, 4473 (1932).

TABEL 13 RESORCINE

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_o in m. mol. p.l.	c_e in m. mol. p.l.	x/m in m. mol. p. gram kool
+ Suikerkool $k = 1,43; \frac{l}{n} = 0,105$	100	10,14	6,63	1,76
	100	8,11	4,72	1,70
	100	6,08	2,83	1,62
	100	4,05	1,15	1,45
- Suikerkool $k = 1,37; \frac{l}{n} = 0,108$	100	10,14	6,73	1,70
	100	8,11	4,84	1,63
	100	6,08	2,95	1,56
	100	4,05	1,29	1,38

adsorbeert, terwijl bij NaCl hydrolytische adsorptie werd waargenomen. Hierbij werd dus de base geadsorbeerd en de aequivalente hoeveelheid zuur bleef in de evenwichtsooplossing.

Wij hebben ook voor onze kolen dit gedrag bepaald en vonden voor NaOH en NaCl het verwachte resultaat. Bij HCl echter blijkt, dat onze negatieve kolen nog een kleine zuuradsorptie vertoonden.

Tabel 14 toont de gevonden hoeveelheden geadsorbeerd zuur of base. Wij vermelden deze in de kolommen $x/m \cdot (H^+)$ en $x/m \cdot (OH^-)$ waarmee bedoeld wordt het aantal mgr. aeq. H^+ - en OH^- -ionen, dat per gram kool uit de oplossing verdwijnt.

Wij hebben hier geen evenwichtsconcentratie aangegeven, wel de beginconcentratie (zie tabel 14).

Wij merken hierbij nog op, dat, niettegenstaande C.M.N., „T.P.” een zwak positieve lading bezit, de loogadsorptie toch grooter is dan de zuuradsorptie. Bij Suikerkool „T.P.” wekken loog- en zuuradsorptie ook niet het vermoeden, dat deze kool niet in suspensie gaat. Men zou hier eerder een negatieve lading verwachten.

TABEL 14
NaOH-, HCl- en NaCl- ADSORPTIE
NaOH

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	x/m (OH ⁻)
+ C.M.N.	250	9,85	0,00
C.M.N. „T.P.”	250	9,85	0,29
- C.M.N.	250	10,8	1,03
+ Suikerkool	250	9,85	0,00
Suikerkool „T.P.”	250	9,85	0,17
- Suikerkool	250	10,8	0,67

HCl

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	x/m (H ⁺)
+ C.M.N.	250	10,1	0,46
C.M.N. „T.P.”	250	10,1	0,19
- C.M.N.	250	10,1	0,05
+ Suikerkool	250	10,1	0,22
Suikerkool „T.P.”	250	10,1	0,09
- Suikerkool	250	10,1	0,02

NaCl

Kool	hoeveelheid kool in mgr.	c_0 in m. mol. p.l.	x/m (H ⁺)	x/m (OH ⁻)
+ C.M.N.	500	50	0,037	—
- C.M.N.	500	50	—	0,027
+ Suikerkool	500	50	0,026	—
- Suikerkool	500	50	—	0,054

C. Onderzoek van kooloppervlakken door middel van de adsorptie van Th B. *)

1. Doel van het onderzoek.

Door toevallige omstandigheden waren wij in de gelegenheid onze positieve en negatieve C.M.N. te laten onderzoeken op zijn adsorptievermogen voor emanatie aan het KAISER WILHELM INSTITUT te BERLIJN-DAHLEM. Wij meenden, dat uitkomsten van dit onderzoek ons nader zouden inlichten omtrent de grootte van het oppervlak onzer kolen.

Hoewel uit een enkele meting bleek, dat de oppervlakken van C.M.N. tusschenproduct en positieve C.M.N. zich verhieldden als 0,83 : 1,11 is het door de groote polariseerbaarheid van het emanatieatoom (met atoomnummer 86) niet juist aan deze verhouding te veel waarde toe te kennen.

Toch wilden wij met behulp van radioactieve metingen het adsorptiegedrag onzer kool onderzoeken.

Daar de emanatiemethode ons niet bevredigend leek, werd gebruik gemaakt van de zgn. natte methode, waarbij de radioactieve stof in oplossing aan het adsorbens wordt aangeboden. De oorspronkelijke bedoeling was na te gaan, of het kooloppervlak door positiveren bij 950° in CO_2 of negativeren bij 425° in O_2 aanmerkelijk gewijzigd wordt. Als dit zoo is, zal positieve kool, die na eerst genegativeerd te zijn, weer positief wordt gemaakt, vermoedelijk niet hetzelfde oppervlak hebben als zonder die bewerking. Evenzoo zal negatieve kool, die gepositiveerd en daarna genegativeerd is, zich anders gedragen dan de gewone negatieve kool.

Wij stelden ons op het standpunt, dat de adsorptie van positieve Th B-ionen (die isotoop zijn met Pb-ionen) aan twee negatieve kolen, ons een maat zou verschaffen voor de verandering in het aantal negatieve ladingsplekken, dat op de kolen voorkwam.

De adsorptie van Th B-ionen kan echter niet plaats hebben in zuiver water, daar door hydrolyse der Thoriumzouten gemakkelijk zgn. „Radiokolloïden” ¹⁾ kunnen gevormd worden. De behande-

*) De metingen voor dit onderzoek werden verricht door MEJ. TRUUS KRUYT, die wij hiervoor hartelijk dank zeggen.

¹⁾ O. WERNER. Z. physik. Chem. (A), 156, 89 (1931).

ling moet plaats hebben in een zuur milieu, waarvoor wij 0,01 n. HNO_3 gebruikten.

Evenzoo kon de adsorptie van Th B in alkalisch milieu (0,1 n KOH), waarbij dus plumbietionen in de oplossing zijn, ons een beeld geven van de oppervlakken van twee positieve kolen, waar nu een negatief stapje tusschen lag.

In de loop van het onderzoek deden zich echter, vooral bij de negatieve kolen, zoodanige verschijnselen voor, dat meer aandacht besteed werd aan het verband tusschen aktiveeringsduur en vermeerdering van negatieve en positieve ladingsplekken.

2. Methodiek.

a. *Principe der metingen.* Voordat we de resultaten der adsorptiebepalingen, die verricht zijn, mededeelen, willen we eerst in het kort de methodiek der metingen ¹⁾ bespreken.

ATOOM-GEWICHT	PERODE	GROEP I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
208	VI			ThC 32 m.	ThD					
212					ThB 10,6 u.	ThC 60,8 m.	ThC 10 ¹⁰ s.			
216							ThA 0,17 s.			
220									ThEm 54,5 s.	
224	VII		ThX 3,84 d.							
228			MsTh ₁ 67 j.	MsTh ₂ 8,2 u.	RdTh 19 j.					
232					Th 1,85.10 ¹⁰ j.					

Fig. 9

Radio-Thorium en zijn volgproducten.

Pijl naar rechts is β -straling.

Pijl naar links is α -straling.

j. = jaar; d. = dag; u. = uur; m. = minuut en s. = Secunde.

¹⁾ In een binnenkort verschijnende publicatie van PROF. KRUYT en MEJ. TRUUS KRUYT wordt dit onderzoek besproken.

In figuur 9 is aangegeven het Radio-Thorium en zijn volgproducten. Tevens zijn daarin de halfwaardetijden voor de verschillende producten vermeld.

De adsorptie van Th B-ionen of plumbitionen werd gemeten door middel van de γ straling van een der volgproducten n.l. Th C''.

Het Th B n.l., dat een halfwaardetijd bezit van 10,6 uur, geeft bij verder verval Th C en Th C'' en dit product bezit een veel betere γ straling dan Th B, dat zelf slechts een zwakke γ straling uitzendt.

b. *Bereiding der radioactieve vloeistof.* Kool van een sterk adsorbeerend vermogen ¹⁾ wordt bij een sterk emanerend Radio-Thorpreparaat gebracht. Gedurende 2 à 3 dagen neemt deze kool het Th Em op, dat via Th A overgaat in Th B. De Th B-houdende kool wordt met HNO₃ uitgetrokken. Na verhitten wordt de kool afgefiltreerd en het filtraat ingedampt. Het drooggedampte preparaat wordt nu in de daartoe bestemde vloeistof (0.01 n. HNO₃ of 0.1 n. KOH) opgenomen.

c. *Adsorptiebepalingen.* Voor elke adsorptiemeting wordt 50 mg. kool afgewogen, die in een schudcilindertje (zie blz. 42) gebracht wordt. Hierbij wordt 50 cc. van de radioactieve oplossing gevoegd, waarna de inhoud der cilindertjes goed geschud wordt. Van deze suspensies wordt nu de totaal-activiteit bepaald door middel van de γ -electroscop.

Als het adsorptie-evenwicht tusschen kool en vloeistof zich heeft ingesteld, wordt afgefiltreerd door membraanfilters.

De radioactiviteit van het filtraat wordt bepaald, nadat zekerheid is verkregen, dat het evenwicht tusschen de radioactieve producten zich heeft ingesteld. Hierbij moet natuurlijk rekening gehouden worden met het afnemen van de activiteit van Th B in die tusschentijd. Alle activiteiten worden dus teruggerekend op het aanvangsmoment der metingen aan de hand van een theoretische vervalbepalende rechte.

¹⁾ Deze werd door de AUER GESELLSCHAFT te BERLIJN ter beschikking gesteld.

Door vergelijking met de totaal-aktiviteit kan dan de hoeveelheid geadsorbeerde Th B- of plumbietionen in procenten berekend worden.

d. *Resultaten.* Eerst werd gemeten de adsorptie van Th B-ionen in zuur milieu en wel voor C.M.N. „T.P.” en + C.M.N. Het tussenproduct adsorbeert 10-12%, binnen een serie reproduceerbaar met een fout van 1%; de positieve C.M.N. adsorbeert ongeveer 1-2%, zoals uit onderstaande tabel 15 blijkt.

TABEL 15

Kool	milieu	geadsorbeerde aktiviteit in % door 50 mgr. kool
C.M.N. „T.P.”	0,01 n HNO ₃	11,5 %
C.M.N. „	„	11,9 %
C.M.N. positief	„	2,0 %
C.M.N. „	„	1,5 %

Het adsorptievermogen van twee genegativeerde kolen met een positief tussenstapje werd nu vergeleken. Wij konden hier echter niet steeds overeenstemmende waarden vinden, zoals uit tabel 16 blijkt.

TABEL 16

Serie	Kool	milieu	geadsorbeerde aktiviteit in % door 50 mgr. kool
No. 1	C.M.N.- ^I	0,01 n HNO ₃	9,4 %
No. 1	C.M.N.- ^{II}	„	9,7 %
No. 2	C.M.N.- ^I	0,01 n HNO ₃	12,5 %
No. 2	C.M.N.- ^{II}	„	10,7 %

C.M.N.-^I en C.M.N.-^{II} zijn 2 genegativeerde kolen, met een positief stapje ertusschen.

Wat de oorzaak hiervan is, konden wij niet nagaan, misschien, dat ongelijkmatige aktiveering hier een rol speelt.

Vervolgens werd gemeten het adsorptievermogen van positieve kool voor plumbietionen.

Hierbij werd het drooggedampte radioactieve preparaat in 0,1 n. KOH opgenomen.

Bepaald werd het adsorptievermogen van C.M.N. „T.P.” en +C.M.N. In tabel 17 zijn de gevonden waarden vermeld.

TABEL 17

Kool	milieu	geadsorbeerde aktiviteit in % door 50 mgr. kool
C.M.N. „T.P.”	0,1 n KOH	49,5 %
+ C.M.N.	”	84,1 %

De genegativeerde C.M.N. bevat dus blijkbaar nog vele positieve ladingsplekken. Het is zeer voor de hand liggend, dat wij na deze ontdekking wilden nagaan, welke invloed voortgezette negatieveering van dit tusschenproduct op de adsorptie van plumbietionen en plumbo-ionen zou hebben.

En daar wij nu bij negatieve kool dit verband tusschen negatieveeringsduur en adsorptie wilden bepalen, kwamen wij er van zelf toe ook bij de positieve kool na te gaan, wat er met de adsorptie van plumbo- en plumbietionen gebeurt bij verdere positieveering.

De kolen (C.M.N. zoowel als Suikerkool) werden dus aan een voortgezet aktiveeringsproces onderworpen.

In tabel 18 staat bij elk van de kolen aangegeven, hoelang ze verder genegativeerd of gepositiveerd zijn.

We zien hieruit het vreemde gedrag van de negatieve kolen t.o.v. de plumbietadsorptie. Als de kolen langer genegativeerd worden, ontstaan er ook meer positieve plekken op het kooloppervlak. Vergelijken we dit gedrag met de toenemende plumbiet-

TABEL 18

POSITIEVE KOLEN

NEGATIEVE KOLEN

Soort kool en positieveeringsduur	geadsor-beerde aktiviteit in 0,01 n. HNO ₃	geadsor-beerde aktiviteit in 0,1 n. KOH	Soort kool en negatieveeringsduur	geadsor-beerde aktiviteit in 0,01 n. HNO ₃	geadsor-beerde aktiviteit in 0,1 n. KOH
+ Suikerkool			- Suikerkool		
5 × 5'	0 %	27 %	5 × 5'	12 %	28 %
10 × 5'	4 %	29 %	15 × 5'	19 %	38 %
15 × 5'	1 %	47 %	20 × 5'	43 %	43 %
20 × 5'	0 %	88 %	30 × 5'	48 %	48 %
			40 × 5'	65 %	62 %
+ C.M.N.			- C.M.N.		
5 × 5'	1 %	84 %	5 × 5'	12 %	50 %
10 × 5'	19 %	89 %	18 × 5'	41 %	76 %
15 × 5'	6 %	92 %	23 × 5'	43 %	77 %
20 × 5'	5 %	94 %	28 × 5'	49 %	80 %
			33 × 5'	52 %	82 %

*) Bij alle proeven is 50 mgr. kool gebruikt.

adsorptie bij positieve kolen, waar dit verschijnsel normaal aan doet, dan zien we een zekere paralleliteit optreden.

De adsorptie van plumbo-ionen is voor de positieve, zoowel als voor de negatieve kolen, als we zouden verwachten. Onverwacht is alleen het toenemen van deze adsorptie bij + C.M.N. en het daarna weer afnemen. Ook bij suikerkool doet zich hetzelfde verschijnsel, maar minder geprononceerd, voor.

D. Onderzoek naar de lading der kolen in suspensie.

1. Enkele kataphoresemetingen.

Hoewel kool voor kataphoresemetingen niet zoo'n geschikt object is, gelijk DE KADT meedeelt, hebben wij toch getracht het

ladingsteeken onze kool te bepalen met behulp van de macroscopische methode volgens BURTON, zooals deze verbeterd is door KRUYT en v. D. WILLIGEN. ¹⁾ Deze methode is volgens DE KADT nog het beste geschikt om het ladingsteeken der kool goed te bepalen.

a. *Macroscopische kataphoresemetingen.*

Wij wilden de kataphoresesnelheid onze suspensies in zuiver water meten. Daartoe brachten wij, om zoo zwart mogelijke suspensies te verkrijgen, 1,5 gram van onze kolen in 150 cc. dubbel gedestilleerd CO₂-vrij water in Jena-stopfleschjes. In een schudmachine werden de suspensies 3 à 4 uur geschud, waarna wij de fleschjes 14 dagen lieten staan om de kool voldoende te laten bezinken.

Na 14 dagen bleek, dat de positieve kolen voldoende zwarte suspensies gevormd hadden, maar dat de andere kolen slechts zeer weinig of in het geheel niet in suspensie waren gebleven.

Wij maten eerst de positieve kolen. Voor de metingen gebruikten wij als ultrafiltraat de vloeistof, die bij filtratie der suspensie door een Jena-filterkroes (G 4) door het glasfilter heenging. Bij onze eerste meting merkten wij op, dat de E.M.K. voor de buitenstroomkring vrijwel gelijk was aan die voor de binnenkring, wat dus beteekent, dat de waterkolom (we werkten immers in zuiver water) tusschen de hulp- en werkelectrode weerstandsloos moest zijn! Blijkbaar is het ultrafiltraat hier zoo electrolytvrij, dat het geleidingsvermogen van de suspensie gaat overheerschen boven dat van het ultrafiltraat. Voegt men een kleine hoeveelheid electrolyt toe, dan is de verhouding tusschen bovengenoemde E.M.K.'s weer in orde.

Daar het ons in hoofdzaak erom te doen was om het teeken der lading van onze kolen te bepalen, hebben we de hulpelectroden weggelaten en dus alleen met de werkelectroden gemeten. Wij vonden hierbij voor:

+ C.M.N.	+ 2.5	μ/volt/cm/sec.
+ Suikerkool ...	+ 2.1	μ/volt/cm/sec.

¹⁾ Zie blz. 21.

De negatieve suspensies waren zoo niet te meten. Wel hebben we enkele bepalingen gedaan met suspensies, die direct na opschudden in de Burtonbuis waren gebracht, en konden voor C.M.N., „T.P.” een zwak positieve, voor Suikerkool „T.P.” een zwak negatieve lading waarnemen.

b. *Ultramicroscopische kataphoresemetingen.*

Drs. G. J. VAN GILS *) was zoo vriendelijk een ultramicroscopische kataphoresebepaling van eenige onzer kolen in suspensie te doen. Wij suspenseerden onze kolen nu echter niet in zuiver water, maar in een oplossing, die 0,5 m. mol. KCl p. l. bevatte. In waterige suspensies bleken de loopsnelheden van eenzelfde soort kooldeeltjes nogal verschillend te zijn, terwijl in KCl-oplossingen een veel gelijkmatiger snelheid werd gevonden.

Wij maakten suspensies van positieve C.M.N., C.M.N. „T.P.” en negatieve C.M.N.

Daartoe waren bij 100 mgr. kool 50 cc. der KCl-oplossing gevoegd. De resultaten waren als volgt:

+ C.M.N.	+ 1.15	μ /Volt/cm/sec.
C.M.N. „T.P.”	+ 0.46	„
—C.M.N.	— 1.84	„

De bepalingen werden uitgevoerd in een ronde buiscuvet, die door VAN GILS ¹⁾ in zijn eerlang te verschijnen dissertatie wordt beschreven.

2. *Omlading der negatieve koolsuspensies.*

Wanneer bij toenemende negatieveering de adsorptie van Th B-ionen toeneemt (zie pag. 70), beteekent dat niet anders, dan dat er negatieve ladingsplekken worden bijgemaakt; maar dan zal ook het aantal aeq. hexolzout, dat voor omlading van 1 gram kool noodig is, grooter worden. Dus omgekeerd zal het reciprook hexol-

*) Wij willen hem op deze plaats hartelijk dank zeggen voor zijn bereidwilligheid.

(¹) G. E. VAN GILS. Chem. Weekblad. 32. 173 (1935).

getal, d.i. het aantal grammen kool, dat door 1 gram aeq. hexolzout wordt ontladen, kleiner worden.

Wij hebben daarom het reciprook hexolgetal van negatieve suikerkool, die resp. $15 \times 5'$, $35 \times 5'$ en $45 \times 5'$ genegativeerd was, bepaald. *)

Onze suspensies bevatten 300 mgr. negatieve suikerkool per 150 cc. water. Uit de goed opgeschudde suspensies werd steeds 10 cc. genomen, hieraan de benodigde hoeveelheid hexolzout toegevoegd en aangevuld tot 50 cc.

De kataphoresesnelheid werd gemeten in een gesloten cuvet van BUNGENBERG DE JONG bij een spanning van 30 Volts.

De omladingsconcentraties van hexolzout konden bepaald worden door extrapolatie uit eenige positieve en negatieve kataphoresesnelheidswaarden.

Daar voor onze metingen steeds 10 cc. der geschudde suspensie werd gebruikt, die verdund werden tot 50 cc. na hexolzout-toevoeging, had elke toegevoegde hoeveelheid hexolzout betrekking op 20 mgr. kool.

Zoodoende kon berekend worden, hoeveel gram aeq. hexolzout noodig zijn voor omlading van 1 gram kool en daaruit ook de reciproke hexolgetallen.

Onderstaande tabel geeft de gevonden resultaten.

TABEL 19

Reciproke hexolgetallen van negatieve suikerkool.

negati- veeringstijd	evenwichtskon- centratie in mgr. aeq. hexolzout p.l.	omladingspunt in mgr. aeq. hexol- zout	aantal mgr. kool	reciprook hexolgetal
$15 \times 5'$	0	$0,325 \times 10^{-3}$	20	61500
$35 \times 5'$	$2,5 \times 10^{-3}$	$0,55 \times 10^{-3}$	20	47000
$45 \times 5'$	$5,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	20	26700

*) Voor de uitvoering van deze metingen brengen we DRS. P. KOETS op deze plaats onze hartelijke dank.

Evenals bij de adsorptie van Th B-ionen in zuur milieu, blijkt dus ook hier het aantal negatieve ladingsplekken bij voortgezette negativisering toe te nemen.

Men kenne echter geen absolute waarde toe aan de gevonden getallen, daar de proeffout en de evenwichtsconcentratie vrij dicht bij elkaar liggen. Dit komt in hoofdzaak door het feit, dat de negatief geladen suspensies in de buurt van het omladingspunt zeer onregelmatige loopsnelheden vertoonen. Uit de grootte-orde kan men echter wel degelijk een toename van het aantal negatieve ladingsplekken constateeren.

3. *Suspensies in NaOH en HCl.*

Wanneer wij onze kolen brachten in oplossingen van NaOH en HCl, die 1 m.mol p. l. bevatten, vonden we, dat de positieve kolen door deze NaOH-concentratie volkomen gevlokt werden. Daarentegen ontstonden in de HCl-oplossing vrij stabiele suspensies.

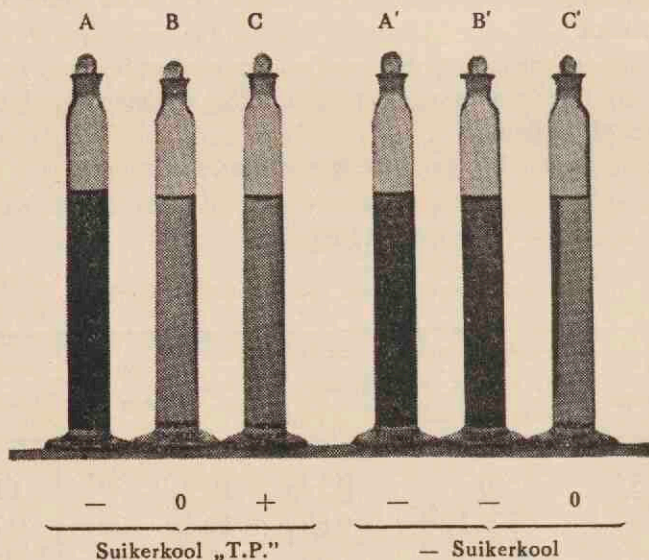


Fig. 10

A en A' zijn suspensies in 1 m.mol. NaOH p.l.

B en B' " " " " water.

C en C' " " " " 1 m.mol HCl p.l.

De foto's zijn genomen na 12 uur staan.

De negatieve kolen werden door NaOH gepeptiseerd, terwijl ze in HCl gevlokt werden.

Wij hebben toen ook onze tusschenproducten in deze milieu's gebracht en vonden daarbij, dat deze kolen, die in water geen stabiele suspensie gaven, zoowel in NaOH als in HCl goed gesuspendeerd konden worden.

Dit bracht ons er toe het ladingsteeken der kool in deze suspensies te bepalen door middel van de ultramicroscopische methode *). We vonden daarbij, dat de NaOH-suspensie negatief geladen was en de HCl-suspensie positief (zie fig. 10). Men zou dus volgens de opvatting van DE KADT zeggen, dat deze kool zich a.h.w. gedraagt als een eiwit. In HCl wordt de dubbellaag der negatieve ladingsplekken dichtgedrukt. Bij de positieve ladingsplekken echter kunnen OH^- -ionen uitwisselen tegen Cl^- -ionen, zonder dat de dubbellaag bij deze concentratie wordt dichtgedrukt. De kool heeft dus een positieve lading, zooals uit de katalyphorese blijkt.

In NaOH zullen juist de positieve ladingsplekken onwerkzaam gemaakt worden en zal door uitwisseling van Na^+ -ionen met H^+ -ionen van de negatieve plekken de dubbellaag dezer plekken principiëel dezelfde blijven en daarmee lading en stabiliteit. Wordt de negatieve lading verder voortgezet, dan zien we, dat HCl vlok-kend werkt en dat alleen NaOH nog in staat is de kool in suspensie te houden.

Dit verschijnsel geeft een reden te meer om aan te nemen, dat een genegatieveerde kool niet uitsluitend negatieve plekken in zijn oppervlak zal bevatten, maar daarnaast ook positieve.

E. Toenemende aktiveeringsduur en adsorptie.

Daar het ons interessant leek te weten, hoe het adsorptievermogen van onze positieve kolen toenam bij voortgezette aktiveering, bereidden wij porties kool op de volgende manier:

Een hoeveelheid positieve kool (zoowel + C.M.N. als + Suiker-kool) werd resp. $5 \times 5'$ en $10 \times 5'$ verhit in een CO_2 -stroom bij

*) DRS. VAN GILS heeft ook deze metingen voor ons gedaan.

950°. Een andere portie van dezelfde kolen werd eerst 5×5' genegatieveerd in een O₂-stroom bij 425°, daarna 5×5' gepositieerd, weer 5×5' genegatieveerd en tenslotte nog 5×5' gepositieerd.

Wij verkregen op deze wijze dus zowel van + C.M.N. als van + Suikerkoal 2 positieve kolen, die 5×5', resp. 10×5' langer geaktiveerd waren dan de gewone en ook 2 positieve kolen, die met een negatieve tusschetrapp uit een positieve waren bereid. Op deze wijze konden wij nagaan in hoeverre afwisselende negatieveering en positieveering het voor adsorptie beschikbaar oppervlak veranderden.

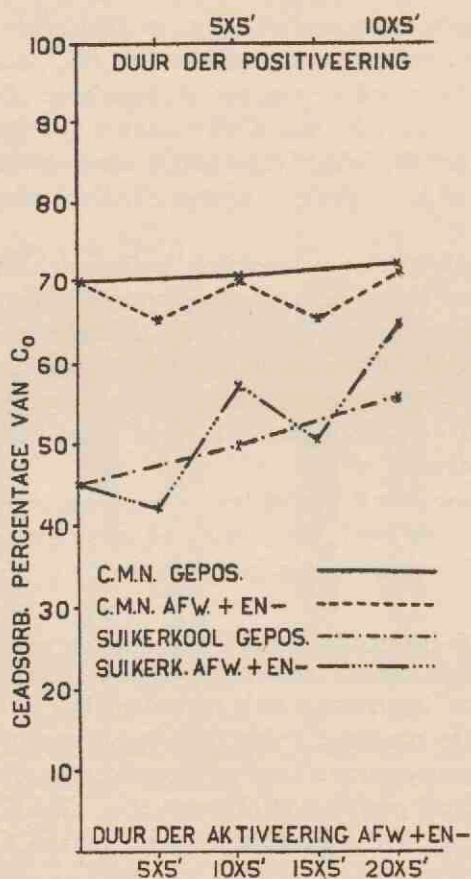


Fig. 11

TABEL 20
 PHENOLADSORPTIE AAN KOLEN VAN
 VERSCHILLENDE VOORBEHANDELING

Kool	Bijzonderheden	hoe- veel- heid kool in mgr.	C ₀	C _e	X/M	percentage der begin- conc., dat geadsor- beerd is
C. M. N.	I gewone +kool	100	10,52	3,15	3,69	70,06 %
	II' 5 × 5' gepositiv.	100	10,52	3,08	3,72	70,72 %
	III' 10 × 5' gepositiv.	100	10,52	2,92	3,80	72,24 %
	I gewone +kool	100	10,52	3,15	3,69	70,06 %
	I ^a I genegativeerd	100	10,52	3,68	3,42	65,02 %
	II I ^a gepositiveerd	100	10,52	3,12	3,75	70,34 %
	II ^a II genegativeerd	100	10,52	3,62	3,45	65,59 %
	III II ^a gepositiveerd	100	10,52	2,97	3,77	71,77 %
Suikerkool	I gewone +kool	100	10,52	5,78	2,37	45,06 %
	II' 5 × 5' gepositiv.	100	10,52	5,28	2,62	49,81 %
	III' 10 × 5' gepositiv.	100	10,52	4,67	2,92	55,61 %
	I gewone +kool	100	10,52	5,78	2,37	45,06 %
	I ^a I genegativeerd	100	10,52	6,06	2,23	42,31 %
	II I ^a gepositiveerd	100	10,52	4,47	3,03	57,51 %
	II ^a II genegativeerd	100	10,52	5,18	2,67	50,76 %
	III II ^a gepositiveerd	100	10,52	3,68	3,42	65,02 %

Uit tabel 20 en fig. 11 blijkt, dat

- 1e. bij de C.M.N. het praktisch hetzelfde is of er een negatieve tusschentrap is of niet,
- 2e. bij de suikerkool de aktiviteit voor phenol sterker toeneemt, als er een negatieve tusschentrap is, dan wanneer dit niet het geval is.

Wij vermoeden, dat de suikerkool zijn maximumoppervlak nog lang niet bereikt heeft, en dat bij voortgezette aktiveering een grooter deel van het inwendige oppervlak voor de moleculen toegankelijk wordt gemaakt. Hier zal ook de „Ultraporeusiteit“ van het oppervlak wel een rol spelen.

Dat bij tusschentijdsche negatieveering de oppervlakte-vergrooting eerder wordt bereikt, kan het gevolg zijn van afsplitsing van CO_2 bij hoogere temperatuur, waardoor meer nieuw oppervlak wordt aangemaakt. (zie volgend hoofdstuk).

HOOFDSTUK IV.

BESCHOUWINGEN NAAR AANLEIDING VAN HET ONDERZOEK.

Wanneer wij in het kort resumeeren, wat wij in het bovenstaand onderzoek hebben gevonden, dan komen we tot twee hoofdpunten:

- A. Positieve kool bezit vrijwel geheel een positief oppervlak, zooals blijkt o.a. uit de adsorptie van Th B- en plumbietionen en de afwezigheid van NaOH-adsorptie; het negatieve kooloppervlak daarentegen bezit een verzameling van positieve en negatieve ladingsplekken, waarbij de negatieve overheerschen. Dit blijkt o.a. uit de adsorptie van NaOH en HCl en die van Th B- en plumbietionen.
- B. De adsorptie van zwakke organische electrolyten aan positieve kool is in het algemeen grooter dan aan negatieve. Bij suikerkolen vinden we een afwijkend gedrag voor enkele aromatische carbonzuren.

We zullen in de volgende bladzijden deze twee punten nader beschouwen.

A. Oorzaak van de lading van positieve en negatieve kool.

Wanneer MEJ. BURSTEIN ¹⁾ bij 950° in CO₂ geactiveerde kool gedurende lange tijd in hoogvacuum verhitte bij 1000°, verkreeg zij een volledig ontgaste kool, die in water geen stabiele suspensie gaf en zuur- noch base-adsorptie vertoonde. Werd deze kool in aanraking gebracht met een kleine hoeveelheid zuurstof of lucht bij kamertemperatuur, dan ontstond in water een suspensie, die door NaOH gevlokt, maar door HCl gestabiliseerd werd en die dus naar analogie als kataphoretisch positief beschouwd kan worden.

¹⁾ R. BURSTEIN. Z. Physik. Chem. (A). 150. 428 (1930).

Blijkbaar is het optreden dezer positieve lading het gevolg van de aanwezigheid van zuurstof in het kooloppervlak.

De eerste aanraking met zuurstof bij kamertemperatuur gaat gepaard met een zeer groote differentiële adsorptiewarmte, die van een beginwaarde van ± 70 Cal. voor $\frac{1}{100}$ m. mol. geadsorbeerde zuurstof per gram kool daalt tot ± 4 Cal. voor $\frac{1}{10}$ m. mol. ¹⁾

Wat gebeurt er nu aan het kooloppervlak?

De onderzoekingen van DE BOER ²⁾ over adsorptie van electro-positieve en negatieve elementen aan metalen geven o.i. de sleutel tot dit probleem.

Volgens MAGNUS ³⁾, FRUMKIN ⁴⁾ e.a. mogen we ons het oppervlak van actieve kool voorstellen als dat van een geleider, dus als van een metaal en we kunnen de conclusies der onderzoekingen, die over bovengenoemd onderwerp gedaan zijn, ook toepassen op actieve kool.

DE BOER, die zich vooral heeft bezig gehouden met de adsorptie van caesium aan wolfram, vond, dat wanneer caesium-atomen bij niet te hooge temperatuur in aanraking komen met een schoon wolframoppervlak, het caesium eerst zal geadsorbeerd worden als ion. Deze ionenadsorptie houdt op als ongeveer 7% van het metaaloppervlak met caesiumionen bedekt is, waarna het caesium gedeeltelijk als ion en atoom en tenslotte als atoom geadsorbeerd wordt.

Deze adsorptieverschijnselen kunnen vergeleken worden met de vorming van chemische verbindingen. Het metaal is dan de negatieve verbindingspartner.

DE BOER stelt zich voor, dat de caesiumionen hun valentie-electronen afstaan aan het metaaloppervlak, dat mag worden voorgesteld ⁵⁾, als opgebouwd uit positieve metaalionen, waar-

¹⁾ KEYES en MARSHALL. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 156 (1927).
GARNER en MC.KIE. *J. Chem. Soc.* **130**, 2451 (1927).

²⁾ J. H. DE BOER en C. F. VEENEMANS. *Physica*. **1**, 753, 956, 961 (1934).
Zie ook J. A. BECKER. *Trans. Far. Soc.* **28**, 148 (1932).

³⁾ A. MAGNUS. *Trans. Far. Soc.* **28**, 388 (1932).

⁴⁾ A. FRUMKIN. *Physik. Z. der Sowjetunion*. **4**, 239 (1933).

⁵⁾ J. E. LENNARD-JONES. *Trans. Far. Soc.* **28**, 343 (1932).

tusschen zich electronen bewegen van atoom naar atoom (het metaaloppervlak zal als zoodanig neutraal zijn, maar gemakkelijk polariseerbaar).

Het metaaloppervlak krijgt zodoende een negatieve lading, die grooter wordt met het aantal opgebrachte Cs-ionen. De electronenwolk wordt als het ware naar boven getrokken.

De eerst opgebrachte caesiumionen vergemakkelijken het de volgende om op het oppervlak gebonden te worden (tot een percentage van 7%).

Dan treedt een stadium in, waarbij het caesium niet uitsluitend als ion, maar ook als atoom geadsorbeerd wordt.

Bij de adsorptie van electronegatieve elementen geldt juist het omgekeerde. Het naakte metaaloppervlak adsorbeert bijv. O-atomen, die twee electronen uit het metaal opnemen en dus op het metaaloppervlak negatieve ladingsplekken vormen. Deze negatieve O-ionen drukken de electronenwolk in het metaal terug, waardoor dit positiever wordt, wederom tot een bepaalde bezetting van het oppervlak.

Passen we deze voorstelling toe op het kooloppervlak, dan komen we tot het volgende beeld:

De in vacuo verhitte kool heeft een naakt kooloppervlak. Als deze kool bij kamertemperatuur in lucht wordt gebracht, zal een kleine hoeveelheid zuurstof met groote adsorptie-energie gebonden worden. Dit zijn zuurstofionen. De rest der zuurstof zal moleculair geadsorbeerd zijn.

Wordt de kool, die op de boven beschreven wijze zuurstof geadsorbeerd heeft, verhit, dan zal de chemische reactie $C + O_2 \rightarrow CO_2$ merkbaar worden. Dit beteekent dus, dat er CO_2 uit het kooloppervlak wordt weggebroken. Het chemisch evenwicht $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ zal bij hogere temperatuur naar CO_2 verschuiven, omdat dit de toestand van lagere energie representeert. De snelheid dezer omzetting wordt eerst merkbaar bij hogere temperatuur.

We kunnen ons dus voorstellen, dat, wanneer er zuurstof over de kool wordt geleid bij een temperatuur van $\pm 450^\circ$, de volgende processen zich naast elkaar zullen afspelen: eenerzijds het ver-

dwijnen van CO_2 uit het oppervlak, anderzijds het opnieuw vastleggen van zuurstofionen in het oppervlak. Als tusschenstadium nemen wij dan aan de vorming van een koolzuurstofcomplex, dat op te vatten is als een zuur-anhydride en dat in water aanleiding geeft tot de vorming van COOH -groepen.

Uit onderzoekingen van DE KADT ¹⁾ en KOLTHOFF ²⁾ blijkt, dat aktiveering boven 600° in zuurstof geen negatieve kool doet ontstaan, evenmin als aktiveering bij 300° . Temperaturen van $\pm 450^\circ$ zijn karakteristiek voor de vorming van negatieve kool.

Wij gelooven, dat de verklaring hiervoor gezocht moet worden in het feit, dat boven 600° de CO_2 -vorming een zoodanige snelheid heeft gekregen, dat practisch het CO_2 verdwijnt van het oppervlak, zoodra het gevormd wordt. Het tusschenproduct zal dus zeer kort op het oppervlak verblijven.

Bij 300° is de vorming van CO_2 te langzaam om binnen de gestelde aktiveeringsduur voldoende tusschenproduct op het oppervlak vast te leggen.

Bij $\pm 450^\circ$ is de toestand ingetreden, dat weliswaar CO_2 uit het oppervlak verdwijnt, maar dat daarnaast twee koolzuurstofcomplexen op het oppervlak achterblijven, n.l. het zure anhydride en de aan het oppervlak gebonden zuurstofionen.

Verhit men de negatieve kool wederom bij 950° , dan verdwijnt de zuurstof vrijwel geheel uit het oppervlak en verkrijgen we de toestand als aanvankelijk besproken.

Wij komen tot de conclusie, dat onze voorstelling veel overeenkomst vertoont met die van SCHULOW ³⁾. Wat het verklaringsprincipe voor positieve kool betreft, lijkt onze voorstelling ons echter aannemelijker.

Wat de negatieve kool aangaat, staan wij op het standpunt van DE KADT ⁴⁾.

1. *Gedrag der kool in water.*

Brengt men positieve kool in water, dan zullen de dubbel-nega-

¹⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht. 1929. blz. 105.

²⁾ I. M. KOLTHOFF. J. Am. Chem. Soc. 54. 4476 (1932).

³⁾ Zie blz. 15.

⁴⁾ G. S. DE KADT. Diss. Utrecht, 1929. blz. 116.

tief geladen O-ionen het oppervlak verlaten, een molecuul water opnemen en overgaan in twee OH^- -ionen.

De koolwand is dus nu positief geladen, terwijl de OH^- -ionen het diffuse gedeelte der dubbellaag opbouwen.

Bij negatieve kool vormt het zure anhydride met water COOH -groepen, terwijl de O-ionen, die eveneens op het oppervlak aanwezig zijn, in water weer OH^- -ionen vormen.

De COOH -groepen splitsen in water H^+ -ionen af, die het diffuse deel der dubbellaag vormen. Het negatieve kooloppervlak bevat dus in water discrete dubbellaagjes met H^+ -, resp. OH^- -ionen in het diffuse gedeelte.

Bij positieve kool hebben we daarentegen alleen maar positieve ladingsplekken.

De bevochtigbaarheid van positieve kool is veel geringer dan die van negatieve, zooals reeds is meegedeeld. Wij verklaren dit gedrag als volgt: Negatieve kool vormt in water COOH -groepen, die de waterdipolen aantrekken ¹⁾, dus gemakkelijk gehydrateerd worden. Men denke er slechts aan, dat stoffen als benzoëzuur in water oplosbaar zijn, terwijl dit bij benzol vrijwel niet het geval is. Het is ook mogelijk, dat de afwisseling van positieve en negatieve ladingsplekken op het negatieve kooloppervlak de waterdipolen afwisselend richt, waardoor deze elkaar onderling weer kunnen aantrekken. De hoeveelheid water, die geadsorbeerd kan worden, zal dus ook om die reden voor negatieve kool groter moeten zijn dan voor positieve, zooals met de onderzoekingen van KOLTHOFF ²⁾ overeenkomt.

2. Gedrag der kool in NaOH en HCl .

Wanneer wij positieve kool in NaOH -oplossing brengen, heeft, zooals bekend, uitvlokking der suspensie plaats. Dit beteekent dus, dat de ζ -potentiaal = 0 wordt. We kunnen ons dit gedrag verklaren op de manier als op blz. 12 beschreven is.

Bij toevoegen van NaOH wordt de OH^- -ionenconcentratie der

¹⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER. Chemische Bindung. 1930, blz. 285.

²⁾ Zie blz. 20.

oplossing grooter, waardoor ϵ en ζ beide afnemen en tenslotte $\zeta = 0$ wordt.

Positieve kool wordt door HCl juist gestabiliseerd. We nemen hier een omwisseling van OH^- -ionen van het diffuse gedeelte der dubbellaag met Cl^- -ionen aan. Daardoor zullen de achtergebleven H^+ -ionen geneutraliseerd worden en het is dus, alsof zoutzuur als zoodanig geadsorbeerd is.

Door de aanwezigheid van HCl wordt ook ϵ grooter, waardoor ζ eveneens aangroeit. De stabiliteit der suspensie zal dus grooter worden. Ook uit de kataphoresemetingen van NATHALIE BACH ¹⁾ blijkt dit.

Bij negatieve kool is de verklaring als volgt:

Als we negatieve kool in NaOH brengen, dan zal vervanging plaats hebben van de H^+ -ionen der dubbellaagjes, die door de COOH-groepen gevormd worden, door Na^+ -ionen der oplossing. Hierdoor zal de dubbellaag, wat lading en stabiliteit betreft, principiëel niet veranderen. Het zal er dus op lijken, dat NaOH als zoodanig geadsorbeerd is, want de in de oplossing komende H^+ -ionen worden door de overgeschoten OH^- -ionen geneutraliseerd. De positieve ladingsplekken formeeren dubbellaagjes met OH^- -ionen in het diffuse gedeelte. Deze opzichzelfstaande dubbellaagjes zullen door het NaOH worden dichtgedrukt, waardoor de negatieve lading van de koalsuspensie bij niet te hooge NaOH-concentraties zelfs vergroot kan worden, zooals uit kataphoresemetingen blijkt.

Negatieve kool adsorbeert slechts weinig HCl, negatieve koalsuspensies worden door HCl in kleine concentraties reeds gevlokt. Toch blijft er steeds een kleine adsorptie bestaan, zelfs bij negatieveeringstijden van 15 uur, zooals NATHALIE BACH ¹⁾ toepaste.

Wij kunnen met onze voorstelling deze HCl-adsorptie verklaren door de onderstelling, dat de aanwezige OH^- -ionen omwisselen met Cl^- -ionen van het HCl, waardoor dus een zuuradsorptie wordt waargenomen.

De dubbellaagjes, wier buitenbekselsel uit H^+ -ionen bestaat, zullen door HCl worden dichtgedrukt.

¹⁾ NATHALIE BACH. Koll. Z. 64, 288 (1933).

Het spreekt vanzelf, dat kolen, die in water slechts een zwak stabiele suspensie vormen, doordat hun oppervlak a.h.w. even positief is als negatief, door NaOH en door HCl gepeptiseerd kunnen worden en daarbij suspensies geven, die resp. negatief en positief ¹⁾ zijn.

Wij willen in dit verband nog even releveeren de meening van NATHALIE BACH ²⁾: dat zure oppervlakte-oxyden aan positieve kool kunnen ontstaan door langdurige aanraking van positieve kool met NaOH bij kamertemperatuur. Wij zouden hierin dus moeten zien een langzaam vastleggen van zuurstof in het oppervlak. Hier gebeurt bij lagere temperatuur dus hetzelfde als anders bij 425° in O₂. MILLER ³⁾ had ook gevonden, dat de negatieve NaOH-adsorptie, die hij waarnam bij verschbereide koalsuspensies, geleidelijk afnam en zelfs in een positieve adsorptie kon overgaan.

3. Hydrolytische adsorptie.

De positieve kool zal, in aanraking gebracht met een NaCl-oplossing, OH⁻-ionen tegen Cl⁻-ionen verwisselen en de oplossing wordt dus basisch.

Negatieve kool kan zoowel Na⁺-ionen als Cl⁻-ionen omwisselen, zooals uit het gedrag t.o.v. NaOH en HCl gebleken is. Daar echter het aantal negatieve ladingsplekken groot is tegenover het aantal positieve, zullen er meer Na⁺-ionen dan Cl⁻-ionen naar het oppervlak gaan, wat beteekent, dat de oplossing zuur wordt.

Bij kolen, die onvoldoende genegativeerd zijn, kan een even groote Na⁺- als Cl⁻-adsorptie optreden, waardoor verklaard wordt, waarom deze kolen niet steeds hydrolytische adsorptie vertoonen.

4. Adsorptie van Th B⁺⁺ en Th O₂⁻⁻-ionen.

Wij zijn nu ook in staat het adsorptiegedrag onzer kolen voor bovengenoemde radioactieve ionen, dat op blz. 69 vermeld werd, te verklaren.

¹⁾ Zie blz. 75.

²⁾ NATHALIE BACH. Koll. Z. 64, 288 (1933).

³⁾ E. J. MILLER. J. Phys. Chem. 36, 2967 (1932).

Voor de positieve kool ¹⁾ bleek daarbij, dat de adsorptie van Th B-ionen gering was, zooals verwacht kon worden en dat de adsorptie van plumbietionen toenam bij voortschrijdende positieveering. Weliswaar is de stijging, die de suikerkool vertoont, veel grooter, dan die bij de C.M.N., wat er op kan wijzen, dat bij de suikerkool voortdurend oppervlak wordt aangemaakt, terwijl dit bij de C.M.N. in veel mindere mate het geval is. Ook kan het een gevolg zijn van het wegbranden van organische verontreinigingen in het suikerkooloppervlak, waardoor zuiverder grafietkristallen ontstaan, en dus minder storingsplekken in het oppervlak.

Bij de negatieve kool zien we het vreemde verschijnsel, dat zowel in het adsorptievermogen voor Th B-ionen als in dat voor plumbiet een stijging is waar te nemen bij voortgezette negatieveering.

Dit beteekent, dat bij deze bewerking zowel het aantal positieve als negatieve ladingsplekken toeneemt.

We zien hierbij wel een zekere tendenz naar een evenwichtstoestand, vooral wanneer we het lijstje voor — C.M.N. bekijken.

Bij de suikerkool is deze tendenz niet zoo duidelijk, omdat ook hier waarschijnlijk een tweede factor n.l. oppervlaktevergrooting bijkomt.

We moeten bij de beoordeeling der genoemde tabel niet vergeten, dat de milieu's, waarin de adsorptiemetingen verricht zijn, van dien aard zijn, dat de dubbellagen aan het kooloppervlak volkomen zijn dichtgedrukt. Van stabiele suspensies is hier geen sprake.

5. Omlading der negatieve kool.

Wat de omlading der negatieve kool door hexolnitraat betreft, moeten we ons voorstellen, dat de positieve hexol-ionen de negatieve ladingsplekken afschermen. Daarnaast kan een uitwisseling plaats hebben van de OH⁻-ionen der positieve ladingsplekken met de NO₃⁻-ionen van het hexolnitraat. Bij verhooging der hexolnitraat-concentratie kan nu de negatieve lading van het kooldeeltje zoolang afnemen, dat ze gelijk wordt aan de positieve. Op dit

¹⁾ Zie tabel 18, blz. 70.

moment treedt omlading op. Bij verdere toevoeging van hexolzout zal de totaallading positief worden.

B. Adsorptie van zwakke organische electrolyten.

Wij merken op, dat in het algemeen de adsorptie aan positieve kool grooter is dan die aan negatieve. Alleen de suikerkolen geven een afwijkend gedrag te zien bij enkele aromatische carbonzuren.

Waardoor wordt de adsorptie van deze stoffen bepaald? Een voldoende antwoord op deze vraag kunnen wij niet geven. Zeker zullen de dipolen der geadsorbeerde moleculen hier een belangrijke rol spelen. Daarnaast zal waarschijnlijk ook adsorptie door VAN DER WAALSSCHE krachten optreden, zooals DE BOER en CUSTERS ¹⁾ aannemen. Zij berekenen de adsorptie-energieën aan gladde oppervlakken en die in holten en spleten en komen tot de conclusie dat, waar deze energieën het grootst zijn in de poriën, juist daar VAN DER WAALSSCHE krachten de adsorptie zullen bewerken. De berekende waarden voor de adsorptie komen met gevonden waarden goed overeen. De moleculen zoeken dus volgens hen die plaatsen, waar ze de meeste burens hebben.

We weten, dat actieve kool gekenmerkt is door zijn poreusiteit. Vandaar dat, ongeacht het ladingsteeken der kool, het adsorptievermogen voor stoffen als phenol groot kan zijn.

Door de aanwezigheid van de gebonden zuurstof op negatieve kool zal echter een deel van het oppervlak (ook in de poriën) bezet zijn. Vandaar, dat negatieve kool minder adsorbeert dan positieve.

Toch moeten we wel bedenken, dat ook de dipoolwerking hier een belangrijke rol moet spelen. We vinden bijv. bij de C.M.N.-kolen, dat het adsorptievermogen van positieve en negatieve kool voor aromatische carbonzuren een kleiner verschil vertoont dan voor phenol en aniline het geval is. Uit de spreiding der kurven van de figuren 3, 4, 5 en 7 is dit reeds te zien.

Nu vinden we bij de suikerkolen de abnormaliteit, dat negatieve kool aromatische carbonzuren beter adsorbeert dan positieve. Uit

¹⁾ J. H. DE BOER en J. F. H. CUSTERS. Z. physik. Chem. (B), 25, 225 (1934).

de proeven op blz. 77 blijkt echter, dat het oppervlak van suikerkool zijn maximum nog lang niet bereikt heeft. We vergelijken dus positieve suikerkool, die slechts $5 \times 5'$ geactiveerd is met negatieve suikerkool, die daarna nog $10 \times 5'$ genegativeerd is. ¹⁾ Uit de resultaten van KING ²⁾ blijkt, dat bij verdere negativeering van suikerkool actief oppervlak wordt aangemaakt. We hebben hier dus, wat de aromatische carbonzuren betreft, een superpositie van de blijkbaar sterkere adsorptie van deze verbindingen en het blootleggen van nieuw oppervlak.

Het eigenaardige is echter, dat phenol, aniline, resorcine en aliphatische carbonzuren, waarvoor het oppervlak toch ook vergroot wordt, zich gedragen als bij C.M.N., al zijn de verschillen bij de suikerkolen percentueel niet zoo groot als daar. ³⁾

Wij hebben in tabel 21 voor enkele der door ons onderzochte stoffen bijeengebracht de waarden van de hoeveelheid geadsorbeerde stof in m.mol. per gram kool bij een evenwichtsconcentratie van 3 m.mol. p. l. Wij hebben deze waarden uit de adsorptie-isothermen grafisch bepaald. Tevens geven we de waarden van de richtingscoëfficiënten der gelogarithmeerde krommen ⁴⁾ (dus $1/n$ uit de formule van FREUNDLICH). Het zal duidelijk zijn, dat, wanneer de waarden voor $1/n$ bij de positieve en negatieve kool niet gelijk zijn, de bezetting van het oppervlak niet op geheel dezelfde wijze zal verlopen en dat dus de waarden voor de geadsorbeerde hoeveelheden stof niet voor alle evenwichtsconcentraties dezelfde verhouding zullen hebben.

Het valt ons op, dat de waarden voor $1/n$ bij phenol dezelfde zijn. Hier zal dus een constante verhouding tusschen de geadsorbeerde hoeveelheden aan 1 gram positieve en negatieve kool optreden.

Dit is echter bij de andere onderzochte stoffen (behalve bij resorcine) niet het geval. Hier vinden we een vergrooting van $1/n$ bij de negatieve kolen. Het heeft er alle schijn van, dat bij de

¹⁾ Bij de C.M.N. is de negatieve kool ook in totaal wel langer geactiveerd dan de positieve, maar dat verandert, zooals uit de bepalingen op blz. 77 blijkt, de aktiviteit niet in die mate.

²⁾ Zie tabel blz. 32.

³⁾ Zie hoofdstuk III.

⁴⁾ Deze zijn ook grafisch bepaald.

TABEL 21

Stoffen	+ C.M.N.		- C.M.N.		+ Suikerkool		- Suikerkool		C.M.N.	Suikerkool
	A ₁	I/n	A ₂	I/n	A ₁	I/n	A ₂	I/n	$\frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$	$\frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$
Phenol	3,82	0,26	2,67	0,26	2,22	0,13	1,87	0,15	- 30,1	- 15,8
Aniline	3,95	0,30	2,70	0,37	2,50	0,15	2,15	0,25	- 31,6	- 14,0
Salicylzuur	5,12	0,25	4,33	0,30	1,78	0,05	2,30	0,15	- 15,4	+ 29,2
Phtaalzuur	3,07	0,16	2,57	0,19	1,03	0,06	1,37	0,18	- 16,3	+ 30,5
Benzoëzuur	5,40	0,16	4,52	0,26	2,02	0,04	2,47	0,16	- 16,3	+ 22,5
Resorcine	-	-	-	-	1,63	0,11	1,55*	0,11*	-	- 5,0*

A₁ en A₂ zijn hoeveelheden geadsorbeerde stof in m. mol. per gram kool aan positieve resp. negatieve kool bij een evenwichtconcentratie van 3 m. mol. p.l. I/n is de richtingscoëfficiënt van de gelogarithmeerde isotherm.

*Deze bepalingen zijn met suikerkool „T.P.” verricht.

(Voor phenol bedraagt het verschil bij deze kool - 6,8%.)

kleinere concentraties het verschil in positief en negatief karakter der kool zich het sterkst doet gevoelen en dat bij grootere concentraties deze verschillen verminderd worden.

Toch wijzen de $1/n$ -waarden er wel op, dat de oriëntatie der moleculen aan negatieve kool niet dezelfde is als die aan positieve.

Daar de oppervlakken juist in ladingsteeken verschillen, zal dipoolwerking hieraan niet vreemd zijn.

Als we de grootten van de oppervlakken van positieve en negatieve kool willen vergelijken, is het dus onjuist daartoe het adsorptievermogen voor een of andere organische verbinding te bepalen en daaruit conclusies te trekken voor een andere stof.

Om dit aan te toonen, hebben we aan tabel 21 een kolom toegevoegd, die weergeeft welk percentage van de hoeveelheid stof, die 1 gram positieve kool adsorbeert, door 1 gram negatieve kool minder of meer geadsorbeerd wordt (bij de evenwichtsconcentratie van 3 m.mol. p. l.). Geldt het een vermindering, dan is dit door een minteeken, anders door een plusteeken aangegeven.

Vervolgens willen wij het gedrag bespreken van enkele beter gedissociëerde organische verbindingen, die wij onderzocht hebben.

Eerst noemen we nog oxaalzuur, dat aan positieve kool vrij goed, maar aan negatieve kool vrijwel niet geadsorbeerd wordt; barnsteenzuur en valerianaanzuur worden aan positieve kool beter geadsorbeerd dan aan negatieve.

Blijkbaar geldt het abnormale gedrag t.o.v. suikerkool alleen voor aromatische carbonzuren, wat wel weer op dipoolwerking zal zijn terug te brengen. ¹⁾

Verder dan de natriumzouten van oxaalzuur, salicylzuur en phenol en het zoutzure zout van aniline.

Wij merken op, dat de adsorptie van de organische anionen, resp. het organische kation veel geringer is dan die van de ongedissociëerde moleculen. Bij natriumoxalaat aan positieve kool is de oxalaation-adsorptie wel zeer gering. Hydrolytische adsorptie vertoont Na-oxalaat.

Bij Na-salicylaat, Na-phenolaat en anilinechloride zijn wij op

¹⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER. Chemische Bindung. 1930, 249.

grond der gevonden waarden verplicht moleculaire adsorptie aan te nemen naast hydrolytische. Het gedrag van Na-salicylaat aan negatieve kool geeft aanleiding tot de veronderstelling, dat primair de base wordt geadsorbeerd en secundair het vrijgekomen salicylzuur. Dit heeft tot gevolg een schijnbare moleculaire adsorptie.

* * *

Wij komen aan het slot van dit hoofdstuk en van dit onderzoek tot het besluit, dat het adsorptiegedrag van actieve kool ingewikkelder is, dan men zich dat oorspronkelijk heeft voorgesteld.

Van de zuur- en base-adsorptie is door de onderzoekingen, die aan aschvrije kool van bekende thermische voorbehandeling verricht zijn, wel duidelijk geworden, dat de aanwezigheid van zuurstof in het oppervlak het gedrag der kolen bepaalt.

Het zuivere kooloppervlak is tenminste niet in staat zuur of base te adsorberen, zooals door FRUMKIN ¹⁾ aangetoond is.

Wat de adsorptie van zwakke electrolyten en organische niet-electrolyten betreft, heeft BRUNS ²⁾ en ook FRUMKIN aangetoond, dat kool, die zuur- noch base-adsorptie vertoonde, wel degelijk phenol, benzoëzuur en propionzuur kon adsorberen. Het poreus karakter der kool zal hiervan wel de oorzaak zijn.

Overigens zullen de nieuwere theorieën over electrostatische valentievoorstelling en goltingsmechanica ons een juister inzicht moeten verschaffen in deze adsorptieverschijnselen.

¹⁾ Zie blz. 11 en 79.

²⁾ B. BRUNS C.S. Phys. Z. der Sowjetunion 2, 497 (1932).

STELLINGEN.

1. Ten onrechte beweren LIEPATOFF en PUTILOWA, dat KRUYT een lyophiel kolloide als een oppervlakkig gehydrateerd lyophoob deeltje beschouwt.

S. M. LIEPATOFF en J. PUTILOWA. Koll. Z. 69, 73 (1934).

2. De werking van adsorptie-indicatoren moet door uitwisseling van roosterionen verklaard worden.

I. M. KOLTHOFF. Koll. Z. 68, 199 (1934).

3. Uit de experimenten van BAKER mag men niet met volkomen zekerheid afleiden, dat intensieve droging invloed op de condensatiewarmte van benzol uitoefent.

H. B. BAKER. J. Chem. Soc. 1928, 1051.

A. SMITS en D. CANNEGIETER. Z. physik. Chem.
(A) 172, 1 (1935).
168, 391 (1934).

D. CANNEGIETER, Diss. Amsterdam 1934.

4. Bij de titratie van driewaardig arseen met kaliumbromaat is als indicator het kolloide seleen te verkiezen boven methyl-oranje.

L. SZEBELLÉDY en KARL SCHICK. Z. analyt. Chem. 97, 186 (1934).

5. De meening van **DIELS**, dat de dehydroeringsproducten van cholesterine en ergosterine identiek zijn, is aan bedenkingen onderhevig.

DIELS en **KLARE**. Ber. **67**, 113 (1934).

L. RUZICKA en **M. W. GOLDBERG**. Helv. Chim. Acta. **18**, 434 (1935).

6. De door **EGON WIBERG** opgestelde spanningsreeks van zuren en basen maakt het mogelijk conclusies te trekken omtrent het zuur- of basekarakter van een stof in niet-waterige oplossing.

EGON WIBERG. Z. physik. Chem. (A) **171**, 1 (1934).

7. Uit de beschrijving der kataphoresebepalingen van waterstofkool, die **NATHALIE BACH** verricht heeft, blijkt niet, dat de gemeten suspensies niet met zuurstof in aanraking zijn geweest.

NATHALIE BACH. Koll. Z. **64**, 287 (1933).

8. Bij het onderwijs in de Scheikunde op de H.B.S. en het Gymnasium moet rekening gehouden worden met het feit, dat slechts een beperkt aantal leerlingen later een natuurwetenschappelijke studierichting kiest.
-

