

STUDIER OVER NEGATIV ADSORPTION

AF

KNUD ESTRUP OG E. BUCH ANDERSEN

Gennemgaar man Litteraturen over negativ Adsorption, møder man saa mange modstridende Opgivelser, at man i Øjeblikket neppe kan udtale, om negativ Adsorption overhovedet er paavist eller ej.

S. Lagergreen¹ angiver, at Klorider adsorberes negativt af en Del forskellige Adsorbentier; efter Wo. Ostwald: Grundriss der Kolloidchemie² staar disse Angivelser i Modstrid med Forsøg af Quincke, Gerstmann og Thoulett.

R. O. Herzog og I. Adler³ finder, at Sukker og Æggehvite adsorberes negativt af Hudpulver; det er ikke usandsynligt, at Resultatet maa forklares ved Kvældning og Eksistensen af en semipermeabel Membran⁴. I denne Sammenhæng maa særlig fremhæves, at allerede i denne Afhandling anføres et Forsøg, hvor Ovalbumin adsorberes negativt af Hudpulver saavel i neutral, som svag sur og svag alkalisk Vædske.

Erik Hägglund⁵ kan ikke paavise negativ Adsorption af en Del Klorider og Bromider over for Kaolin, Kul og Glasuld. Han skriver, at Adsorbentierne „wurden aufs sorgfältigste gereinigt“; men desværre angives hverken Rensningsmethoden eller de for Renhedsgraden anstillede Prøver.

¹ Bihang t. Svenska Vetensk. Akad. Handlinger, Bd. 24 II.

² Første Udgave. S. 406.

³ Kolloid Zeitschr. 2 Suppl. II, X.

⁴ Kolloid Zeitschr. 8, 210.

⁵ Kolloid Zeitschr. 7, 21.

H. Lachs og L. Michaelis¹ studerer Neutralsaltets Adsorption under Tilsætning af andre Stoffer. Forsøgene med Syre- og Basetilsætning har i denne Sammenhæng størst Interesse. Der undersøges Klorkaliumopløsning, og Adsorptionen maales saavel for Kaliumionens som for Klorionens Vedkommende. Det viser sig, at Syretilsætning forøger den negative Ions Optagelse og formindsker Optagelsen af den positive Ion. Tilsætning af

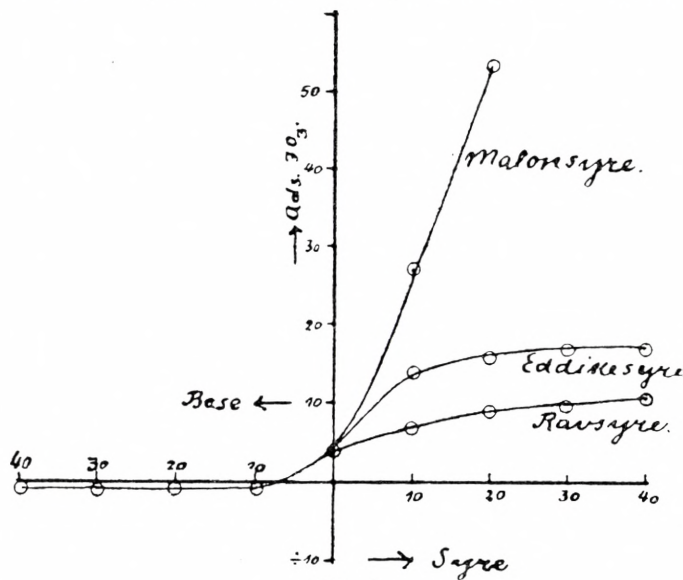


Fig. 1.

Base har paa begge Ionerne den modsatte Indflydelse. Forfatterne bemærker, at de ikke i noget Tilfælde har iagttaget et Omslag til negativ Adsorption.

Da dette Arbejde kom os i Hænde, var der af Knud Estrup indleveret en Afhandling² over et lignende Emne. Da denne Afhandling, saavel hvad Maalingernes Udfald som den teoretiske Fortolkning angaar, adskiller sig væsentligt fra det ovenfor citerede Arbejde af Lachs og Michaelis, skal her anføres en enkelt Forsøgsrække fra den ovennævnte Afhandlings² Tabeller

¹ Kolloid Zeitschr. 9, 275.

² D. K. D. Vid. Selsk. Overs. 1912. No. 2.

6, 9, 10 og 12. Fig. 1 er en grafisk Gengivelse af dette Talmateriale. Som Ordinat er afsat den adsorbere Mængde Jodation, som Abscisse den tilsatte Mængde Syre eller Base. Figuren udviser, at den negative Ion i sur Vædske adsorberes stærkt positivt; naar Syremængden aftager, aftager den optagne Mængde ligeledes. I en neutral Kaliumjodatopløsning er Adsorptionen endnu kendelig positiv. Tilsættes Base, synker den optagne Mængde yderligere, passerer Værdien Nul for sluttelig at naa en temmelig konstant, ringe, negativ Værdi.

Fig. 1 viser jevn Overgang fra stærk positiv til svag negativ Adsorption; en Forklaring paa de mange forskellige Opgivelser i Litteraturen har man, naar man antager, at de anvendte Adsorbentier har indeholdt

Tabel 1.

Systemet: 2 gr. Blodkul (Merck. puriss.) + Kaliumjodatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ KOH	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KJO ₃	cm ³ Thios. til 40 cm ³	Adsorberet Mængde Jodation
1	20	40	0	20	10,14	÷ 0,29
2	30	30	0	—	10,15	÷ 0,31
3	40	20	0	—	10,18	÷ 0,37
4	50	10	0	—	10,08	÷ 0,17
5	51	9	0	—	10,10	÷ 0,21
6	52	8	0	—	10,02	÷ 0,05
7	53	7	0	—	10,03	÷ 0,07
8	54	6	0	—	9,98	+ 0,03
9	55	5	0	—	9,91	+ 0,17
10	56	4	0	—	9,69	+ 0,61
11	57	3	0	—	9,49	+ 1,01
12	58	2	0	—	8,99	+ 2,01
13	59	1	0	—	8,42	+ 3,15
14	60	0	0	—	7,45	+ 5,09
15	55	0	5	—	5,19	+ 9,61
16	50	0	10	—	4,17	+ 11,65
17	40	0	20	—	3,23	+ 13,53
18	30	0	30	—	2,77	+ 14,45
19	20	0	40	—	2,49	+ 15,01

større eller mindre Mængder Syre eller Base. Det har derfor en Del Interesse, at faa disse Forhold nærmere undersøgt, ikke alene for de negative Adsorptionsprocessers

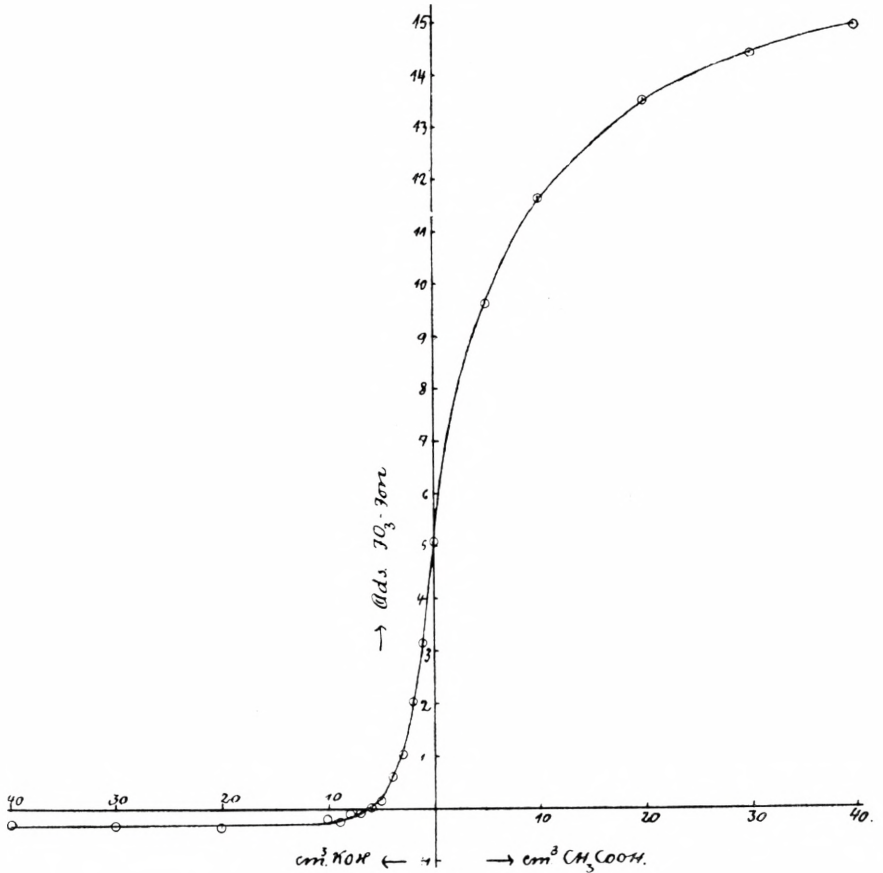


Fig. 2.

Skyld, men tillige for at vinde nye Erfaringer, der kan hjælpe til Bedømmelsen af Adsorbenternes Renhedsgrad.

Vi stillede os først den Opgave ved et meget omhyggeligt Forsøg atter at kontrollere det i Fig. 1 viste Kurveforløb. Resultaterne anføres i foranstaaende Tabel 1, Fig. 2 er en grafisk Gengivelse.

De 19 Prøver var i 100 cm³'s Medicinflasker med paraffineret Korkprop og roterede i Thermostat ved 25° i 20 Timer. Til 20 cm³ Kaliumjodatopløsning svarer 19,99 cm³ $\frac{1}{10} n$ Thiosulfat. De anvendte Opløsninger af Eddikesyre og Kaliumhydroxyd var meget nær $\frac{1}{10} n$. Samme Syre- og Baseopløsning er anvendt ved alle de følgende Forsøg. Da Vædskens samlede Rumfang ved alle Forsøgene er 80 cm³, og da der højst tilsættes 40 cm³ Syre eller Base betyder Tallene 10, 20, 30 og 40 paa Abscisseaksen henholdsvis $\frac{n}{80}$, $\frac{n}{40}$, $\frac{n}{26,66}$ og $\frac{n}{20}$.

Som Fig. 2 viser fik vi fuld Bekræftelse paa det tidligere fundne Kurveforløb. De mange Punkter paa den første Del af den alkaliske Side viser den analytiske Methodes tilstrækkelige Nøjagtighed.

For at forvisse os om, at ikke Jodationen i denne Henseende forholdt sig anderledes end andre negative Ioner, og i det vi var klare over, at man kun kan anvende Ioner, der titrimetrisk kan bestemmes med meget stor Nøjagtighed, gik vi over til at undersøge en Kaliumkromatopløsnings Forhold under de samme Omstændigheder.

Tabel 2.

Systemet: 2 gr. Blodkul (Merck. puriss.) + Kaliumkromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

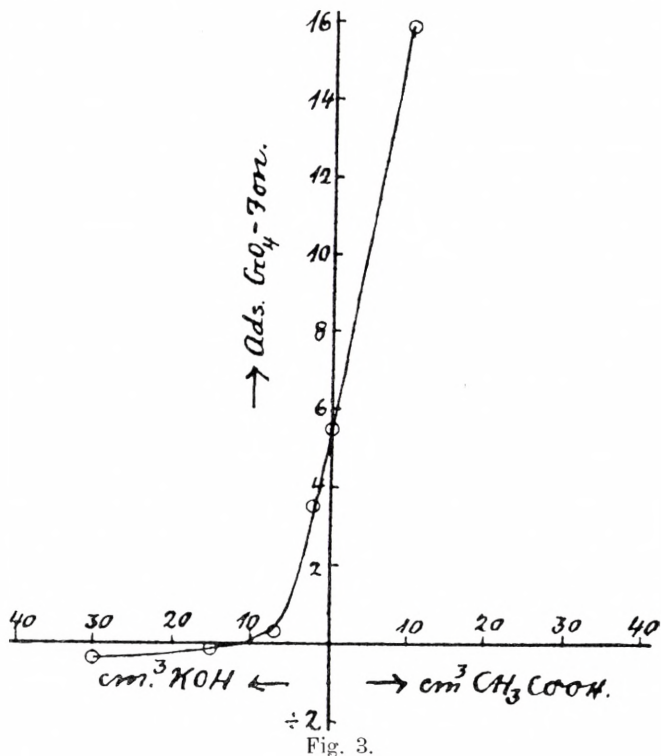
Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ K ₂ CrO ₄	cm ³ Thios. til 40 cm ³	Adsorberet Mængde Kromation
1	20	40	0	20	0,00	—
2	40	20	0	—	0,00	—
3	50	10	0	—	2,10	+ 15,90
4	60	0	0	—	7,32	+ 5,46
5	58	0	2	—	8,30	+ 3,50
6	53	0	7	—	9,90	+ 0,30
7	45	0	15	—	10,10	÷ 0,10
8	30	0	30	—	10,24	÷ 0,38

Flaskerne roterede i Thermostat ved 25° i 22 $\frac{1}{2}$ Time.

20 cm³ Kaliumkromatopløsning svarer til 20,10 cm³ $\frac{1}{10} n$ Thiosulfat.

Fig. 3 viser et til de tidligere Forsøg ganske svarende Kurveforløb, hvorved det er vist, at Fænomenet ikke er specifikt for Jodationerne; særlig bemærkes, at ogsaa her Adsorptionen, fra visse Basekoncentrationer at regne, er negativ.

En Forsøgsrække, som senere skal gengives andetsteds og i anden Sammenhæng¹, har vist, at Saltsyre, anvendt i til-



svarende Koncentration, forhøjer den negative Ions Optagelse i langt stærkere Grad end f. Eks. Eddikesyre og Ravsyre.

Ved Forsøg som de foranstaaende faar man, foruden Kurveforløbet, den Oplysning, at Kurven saavel for Jodationens som for Kromationens Vedkommende skærer Abscisseaksen i meget nær samme Punkt, eller med andre Ord, at den negative Ions

¹ Undersøgelser over Forskydning af en kemisk Ligevægt ved Adsorption.

Adsorption er Nul ved samme Basekoncentration, uafhængig af Ionens Natur.

Stort videre kommer man antagelig ikke, før man giver sig til at undersøge Systemer, der tillige tillader en nøjagtig Maaling af Adsorptionsforløbet for den positive Ion. Som ovenfor nævnt, har Lachs og Michaelis anstillet Forsøg med *KCl*. Kloret titreredes efter Volhard, og Kalium bestemtes efter Treadwell som Kaliumsulfat. Om begge disse analytiske Metoder gælder det, at det vil være ganske overordentlig vanskeligt at praktisere dem med en for Forsøg som de ovennævnte tilstrækkelig Nøjagtighed. Herpaa beror efter al Sandsynlighed Uoverensstemmelsen mellem Lachs og Michaelis' og vore Maalinger.

Salte, der efter vor Mening er ganske fortrinligt egnede i denne Henseende, er Ammoniumjodat, Ammoniumkromat, Ammoniumdikromat, Ammoniummanganat og Ammoniumpermanaganat.

Den negative Ion kan i alle Tilfældene bestemmes ved Tilsætning af Kaliumjodid og Saltsyre og Titring med Thiosulfat. Ammoniakken kan destilleres i Kjeldahls Apparat og efter Optagelse i Svovlsyre jodometrisk efter Restmetoden bestemmes med samme Thiosulfat.

For det første bestemmes herved begge Ioner ved en af de nøjagtigste af alle Titrermethoder, og for det andet opnaar man, at Maalingsresultaterne alle udtrykkes i Relation til samme Thiosulfatopløsning.

I det følgende skal det samlede Forsøgsmateriale gengives. Til Undersøgelserne anvendtes:

1. Blodkul (Merck puriss.).
2. Benkul (Kahlbaum).
3. Sukkerkul (Kahlbaum).

Hvert af disse Adsorbentier undersøgte over for nedestaaende tre Opløsninger:

1. Ammoniumjodatopløsning.
2. Ammoniumkromatopløsning.
3. Ammoniumdikromatopløsning.

De tre Salte var leveret fra Kahlbaum og deres Renhed upaaklagelig, saaledes som det fremgaar af nedenstaaende Analyser.

For at faa en Forestilling om Resultatets Nøjagtighed, undersøgte vi begge samme System: Blodkul + Ammoniumjodatopløsning. Resultaterne angives nedenfor i Tabellerne 3 og 4 og ved Figurerne 4 A og 4 B.

Den anvendte Ammoniumjodatopløsning var c. $\frac{1}{10}$ *n* med Hensyn til Jodationen, idet den var dannet af 3,21 gr. Ammoniumjodat opløst til 1 Liter.

Tabel 3.

Systemet 2 gr Blodkul + Ammoniumjodatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³	40 cm ³ dest. til	Ads.	Til	Ads.	$\frac{1}{8}$ <i>JO</i> ₃
	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ <i>O</i> ₂	<i>KOH</i>	<i>NH</i> ₄ <i>JO</i> ₃	20 cm ³ <i>H</i> ₂ <i>SO</i> ₄ Thios.	<i>NH</i> ₄	20 cm ³ Thios.	<i>JO</i> ₃	
1	20	40	0	20	18,20	÷0,80	1,32	+15,07	+2,51
2	40	20	0	—	18,30	÷0,60	1,73	+13,43	+2,24
3	50	10	0	—	18,28	÷0,64	2,14	+11,79	+1,96
4	60	0	0	—	18,56	÷0,08	3,61	+ 5,91	+0,98
5	58	0	2	—	18,75	+0,30	4,31	+ 3,11	+0,52
6	53	0	7	—	19,03	+0,86	5,00	+ 0,35	+0,06
7	45	0	15	—	18,95	+0,70	5,18	÷ 0,37	÷0,06
8	30	0	30	—	19,30	+1,40	5,19	÷ 0,41	÷0,07

Roteret i Thermostat 19 Timer ved 25° C.

20 cm³ Svovlsyre svarer til 20,30 cm³ Thiosulfat.

20 cm³ Ammoniumjodat svarer til 20,35 cm³ Thiosulfat.

Ved Destillation af 40 cm³ Ammoniumjodat og Titring:

Fundet for *NH*₄: 6,80 cm³ Thiosulfat.

Beregnet for *NH*₄: 6,78 cm³ Thiosulfat.

Som det ses af Figurerne 4 A og 4 B er Kurveforløbet for den positive og den negative Ions Vedkommende udpræget

Blodkul + NH₄JO₃.

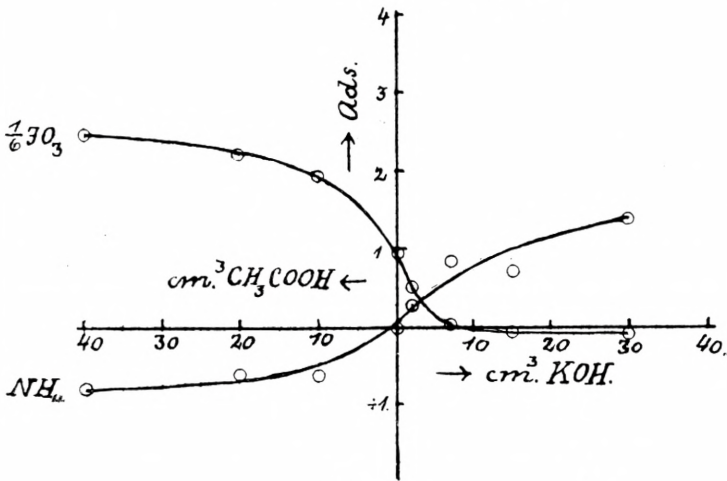


Fig. 4 A.

antibat. — Symmetriske er Kurverne ikke; dertil er i begge Forsøgsrækker Jodationkurven paa den basiske Side ikke lavt nok beliggende og paa den sure Side ligeledes for højt beliggende.

Blodkul + NH₄JO₃.

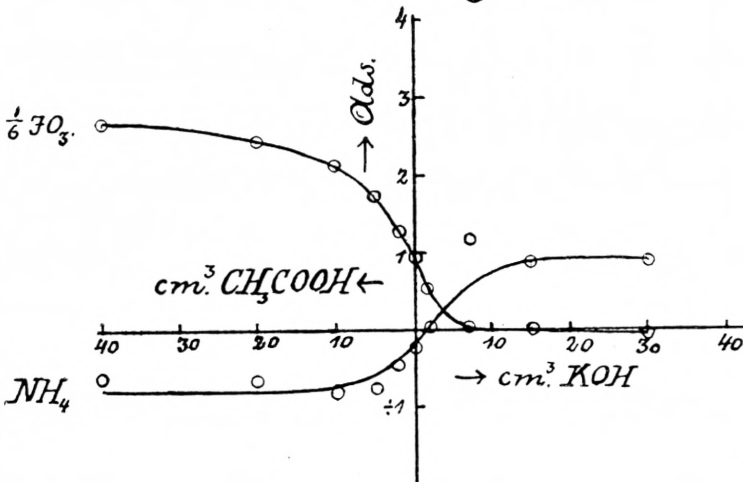


Fig. 4 B.

Tabel 4.

Samme Stoffer og Opløsninger som i Tabel 3.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ NH ₄ JO ₃	40 cm ³ dest. til 20cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. JO ₃	$\frac{1}{6}$ JO ₃
1	20	40	0	20	18,30	÷0,60	1,10	+14,95	+2,66
2	40	20	0	—	18,28	÷0,64	1,42	+14,67	+2,45
3	50	10	0	—	18,20	÷0,80	1,93	+12,63	+2,11
4	55	5	0	—	18,22	÷0,76	2,46	+10,51	+1,75
5	58	2	0	—	18,38	÷0,44	3,11	+7,81	+1,30
6	60	0	0	—	18,49	÷0,22	3,68	+5,63	+0,94
7	58	0	2	—	18,62	+0,04	4,29	+3,19	+0,53
8	53	0	7	—	19,19	+1,18	4,96	+0,51	+0,09
9	45	0	15	—	19,02	+0,84	5,08	+0,03	+0,01
10	30	0	30	—	19,04	+0,88	5,12	÷0,13	÷0,02

Roteret i Thermostat 28 Timer ved 25° C.

Overensstemmelsen mellem de to Forsøgsrækker er i det hele god; saaledes ses det af Figurerne, at saavel Kurvernes indbyrdes Skæringspunkt som Skæringspunkterne mellem Kurverne og Koordinataksene er ganske godt bestemte.

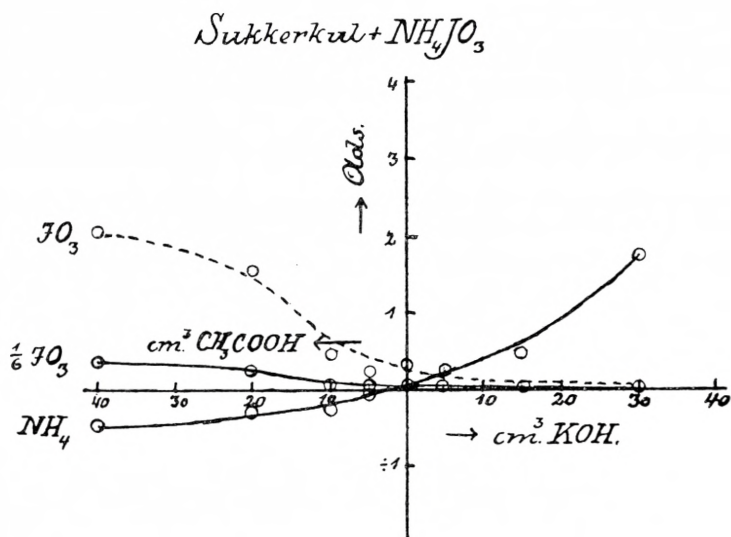
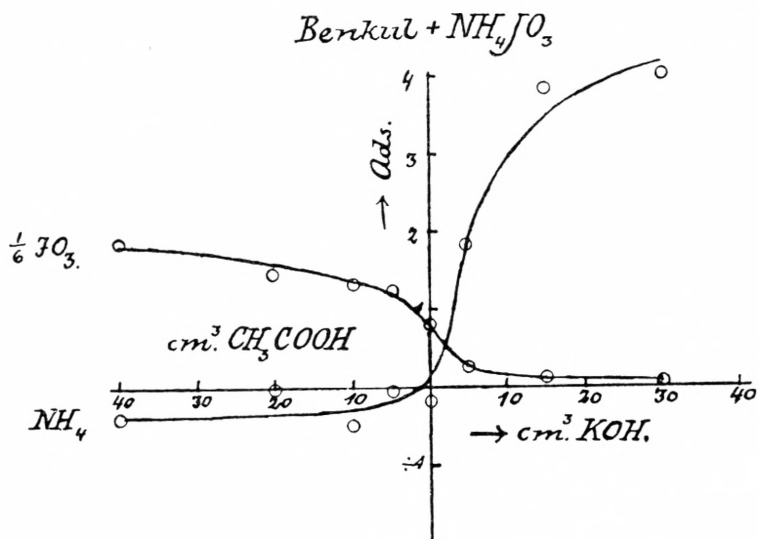
Tabel 5.

Systemet 2 gr Benkul + Ammoniumjodatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ NH ₄ JO ₃	20 cm ³ dest. i 20cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 10 cm ³ Thios.	Ads. JO ₃	$\frac{1}{6}$ JO ₃
1	20	40	0	20	14,16	÷0,36	13,51	+11,12	+1,85
2	40	20	0	—	14,25	0,00	13,80	+8,80	+1,47
3	50	10	0	—	14,12	÷0,52	13,90	+8,00	+1,33
4	55	5	0	—	14,24	÷0,04	13,95	+7,60	+1,27
5	60	0	0	—	14,20	÷0,20	14,30	+4,80	+0,80
6	55	0	5	—	14,70	+1,80	14,70	+1,60	+0,27
7	45	0	15	—	15,21	+3,84	14,80	+0,80	+0,13
8	30	0	30	—	15,25	+4,00	14,81	+0,72	+0,12

Roteret i Thermostat 14 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 5.



Tabel 6.

Systemet 2 gr Sukkerkul + Ammoniumjodatløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ NH ₄ JO ₃	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 10 cm ³ Thios.	Ads. JO ₃	$\frac{1}{6}$ JO ₃
1	20	40	0	20	14,15	÷0,48	14,60	+2,08	+0,35
2	40	20	0	—	14,20	÷0,28	14,67	+1,52	+0,25
3	50	10	0	—	14,20	÷0,28	14,80	+0,48	+0,08
4	55	5	0	—	14,25	÷0,08	14,83	+0,24	+0,04
5	60	0	0	—	14,28	+0,04	14,82	+0,32	+0,06
6	55	0	5	—	14,34	+0,28	14,84	+0,16	+0,02
7	45	0	15	—	14,41	+0,56	14,85	+0,08	+0,01
8	30	0	30	—	14,70	+1,72	14,83	+0,24	+0,04

Roteret i Thermostat 14 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 6.

Den til Forsøgene i Tabellerne 5 og 6 anvendte Ammoniumjodatløsning var c. 6 Gange saa stærk som den til Blodkullene anvendte, altsaa c. $\frac{1}{10}n$ med Hensyn til NH₄.

20 cm³ Svovlsyre svarer til 19,22 cm³ Thiosulfat.

5 cm³ Ammoniumjodat svarer til 29,76 cm³ Thiosulfat.

Tabel 7.

Systemet 2 gr Blodkul + Ammoniumkromat, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ Am ₂ CrO ₄	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. CrO ₄
1	20	40	0	20	14,11	÷0,97	0,06	+30,16
2	40	20	0	—	14,25	÷0,41	1,00	+26,40
3	50	10	0	—	14,48	+0,51	3,00	+18,40
4	55	5	0	—	14,60	+1,00	4,30	+13,20
5	60	0	0	—	14,76	+1,63	5,60	+ 8,00
6	55	0	5	—	14,82	+1,87	6,63	+ 3,88
7	45	0	15	—	14,94	+2,35	7,49	+ 0,44
8	30	0	30	—	15,14	+3,15	7,68	÷ 0,32

Roteret i Thermostat 17 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 7.

Flaske Nr. 1 var efter Filtreringen vandklar. — Efter Farven at dømme var ingen Dikromatdannelse indtraadt; dette har Interesse for det paa Side 242 omtalte, paatænkte Arbejde over Ligevægtens Forskydning ved Adsorption.

Tabel 8.

Systemet 2 gr Benkul + Ammoniumkromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ <i>H₂O</i>	cm ³ <i>C₂H₄O₂</i>	cm ³ <i>KOH</i>	cm ³ <i>Am₂CrO₄</i>	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H₂SO₄</i> Thios.	Ads. <i>NH₄</i>	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. <i>CrO₄</i>
1	20	40	0	20	13,79	÷2,25	1,74	+23,44
2	40	20	0	—	14,09	÷2,05	2,91	+18,76
3	50	10	0	—	14,20	÷0,61	4,60	+12,00
4	55	5	0	—	14,40	+0,19	5,60	+ 8,00
5	60	0	0	—	14,41	+0,23	6,52	+ 4,32
6	55	0	5	—	14,51	+1,37	7,18	+ 1,68
7	45	0	15	—	14,92	+2,27	7,60	0,00
8	30	0	30	—	14,92	+2,27	7,66	÷ 0,24

Roteret i Thermostat 20 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 8.

Samme Opløsninger er anvendt som i Tabel 7.

Tabel 9.

Systemet 2 gr Sukkerkul + Ammoniumkromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ <i>H₂O</i>	cm ³ <i>C₂H₄O₂</i>	cm ³ <i>KOH</i>	cm ³ <i>Am₂CrO₄</i>	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H₂SO₄</i> Thios.	Ads. <i>NH₄</i>	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. <i>CrO₄</i>
1	20	40	0	20	14,20	÷0,61	6,60	+4,00
2	50	10	0	—	14,20	÷0,61	7,14	+1,84
3	55	5	0	—	14,25	÷0,41	7,26	+1,36
4	60	0	0	—	14,20	÷0,61	7,56	+0,16
5	55	0	5	—	14,42	+0,27	7,61	÷0,04
6	45	0	15	—	14,40	+0,19	7,56	+0,16
7	30	0	30	—	14,58	+0,91	7,60	0,00

Roteret i Thermostat 20 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig 9.

Samme Opløsninger er anvendt som i Tabel 7.

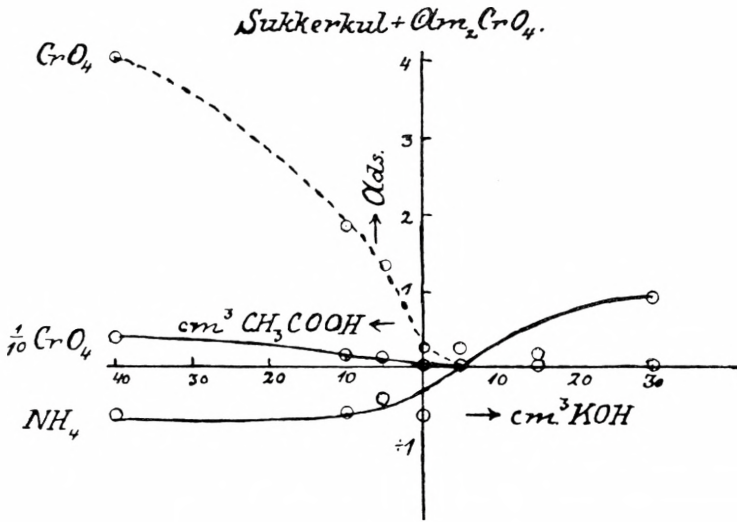


Fig. 9.

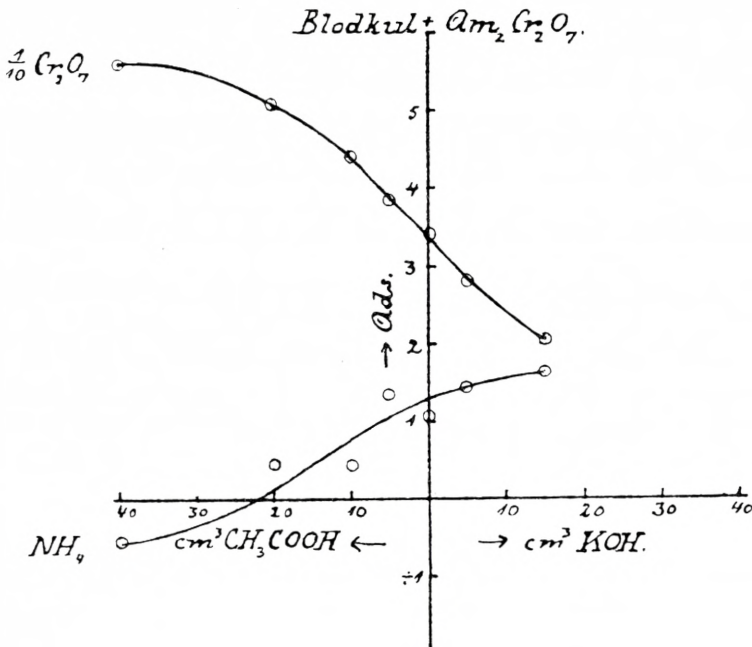


Fig. 10.

Tabel 10.

Systemet 2 gr Blodkul + Ammoniumdikromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ Am ₂ Cr ₂ O ₇	20 cm ³ dest. i 20cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. Cr ₂ O ₇
1	20	40	0	20	14,50	÷0,58	0,30	+56,00
2	40	20	0	—	14,75	+0,42	1,56	+50,96
3	50	10	0	—	14,75	+0,42	3,32	+43,92
4	55	5	0	—	14,98	+1,34	4,68	+38,48
5	60	0	0	—	14,90	+1,02	5,77	+34,12
6	55	0	5	—	15,00	+1,42	7,25	+28,20
7	30	0	15	—	15,05	+1,62	9,15	+20,60

Roteret i Thermostat c. 18 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 10.

5 cm³ Ammoniumdikromat svarer til 14,30 cm³ Thiosulfat.

20 cm³ Svovlsyre svarer til 19,42 cm³ Thiosulfat.

5 cm³ Ammoniumdikromat destilleredes:

Fundet for NH₄: 4,80 cm³ Thiosulfat.

Beregnet for NH₄: 4,77 cm³ Thiosulfat.

Tabel 11.

Systemet 2 gr Benkul + Ammoniumdikromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ Am ₂ Cr ₂ O ₇	20 cm ³ dest. i 20cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. Cr ₂ O ₇
1	20	40	0	20	14,50	÷0,58	4,42	+39,52
2	40	20	0	—	14,35	÷1,18	5,82	+33,92
3	50	10	0	—	14,58	÷0,26	7,30	+28,00
4	55	5	0	—	14,70	+0,22	8,42	+23,52
5	60	0	0	—	14,95	+1,22	9,60	+18,80
6	55	0	5	—	14,80	+0,62	10,40	+15,60
7	30	0	30	—	14,98	+1,34	13,75	+ 2,20

Roteret i Thermostat c. 18 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 11.

Samme Opløsninger er anvendt som i Tabel 10.

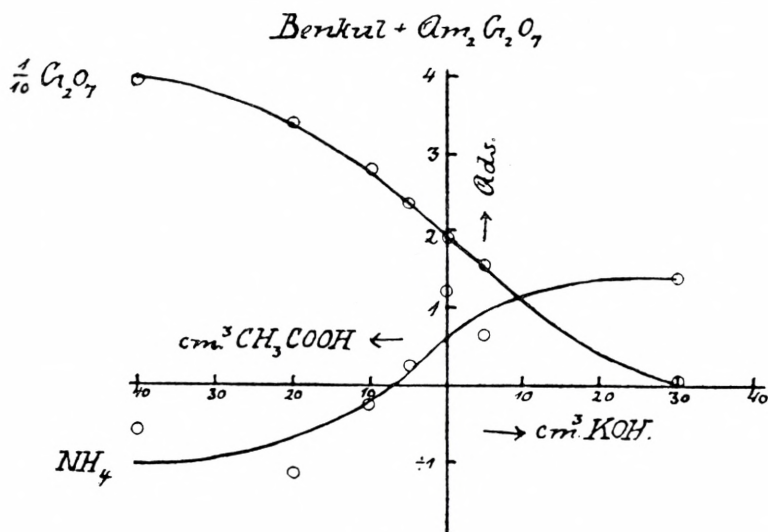


Fig. 11.

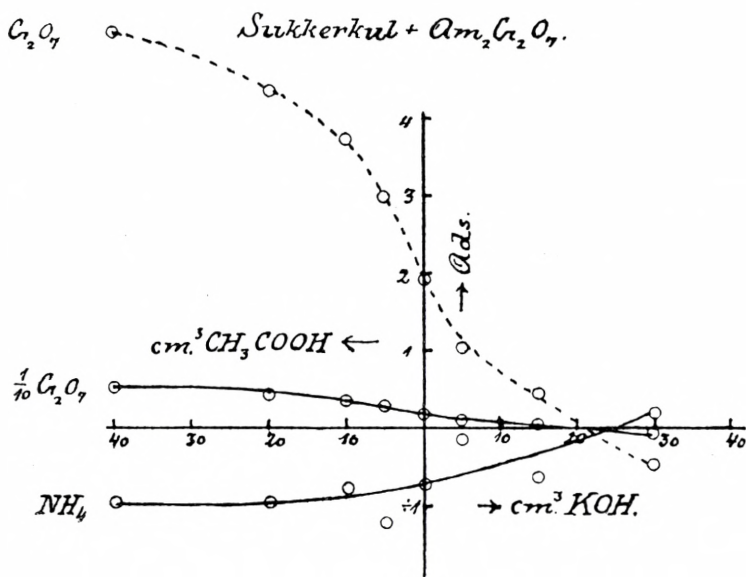


Fig. 12.

Tabel 12.

Systemet 2 gr Sukkerkul + Ammoniumdikromatopløsning, samt vekslende Mængder Syre eller Base.

Nr.	cm ³ H ₂ O	cm ³ C ₂ H ₄ O ₂	cm ³ KOH	cm ³ Am ₂ Cr ₂ O ₇	20 cm ³ dest. i 20cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Ads. NH ₄	Til 20 cm ³ Thios.	Ads. Cr ₂ O ₇
1	20	40	0	20	14,40	÷0,98	13,02	+5,12
2	40	20	0	—	14,40	÷0,98	13,21	+4,36
3	50	10	0	—	14,45	÷0,78	13,36	+3,76
4	55	5	0	—	14,33	÷1,26	13,55	+3,00
5	60	0	0	—	14,46	÷0,74	13,82	+1,92
6	55	0	5	—	14,51	÷0,14	14,03	+1,08
7	45	0	15	—	14,48	÷0,66	14,18	+0,48
8	30	0	30	—	14,69	+0,18	14,42	÷0,48

Roteret i Thermostat c. 18 Timer ved 25° C.

Forsøgene er grafisk fremstillede i Fig. 12.

Samme Opløsninger er anvendt som i Tabel 10.

Nogle almindelige Bemærkninger om positiv og negativ Adsorption, samt Diskussion af det vundne Forsøgsmateriale¹.

Ved at betragte en Kredsproces, ved hvilken der afvekslende dannes og forsvinder Overflade, kommer man efter Gibbs til Ligningen:

$$u = \div \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

hvor u = den paa Overfladeenhed adsorberede Mængde

c = Slutningskoncentrationen af det adsorberede Stof.

R = Gaskonstanten

T = den absolutte Temperatur

σ = Overfladespændingen.

Stoffer, der ved deres Opløsning sænker Overfladespændingen, vil derfor adsorberes positivt; negativ Adsorption vil derimod finde Sted, saafremt det opløste Stof forhøjer Overfladespændingen.

¹ Af K. E.

De fleste Salte forhøjer Overfladespændingen Vædske-Damp; men dette er ingen Grund til at vente negativ Adsorption over for Kul og lignende Adsorbentier; thi den Overfladespænding det her kommer an paa, er Overfladespændingen Kul-Vædske. Til at maale Overfladespændinger af denne Art besidder vi i Øjeblikket saa godt som ingen Metoder¹.

Gaar man ud fra ovenstaaende Opfattelse af Adsorptionsprocessen, er det let at indse, at, medens den positivt adsorbere Mængde kan naa en betydelig Størrelse, maa den negativt adsorbere Mængde altid være ringe. Har man nemlig en meget svag Opløsning af et σ -deprimerende Stof, vil Stoffet bestræbe sig efter at optages i den relativt ringe Mængde Overflade; her faar det en stor Koncentration og derfor stor Virkning. — Har man en meget svag Opløsning af et σ -forhøjende Stof, saa er Koncentrationen i Overfladen i Forvejen ringe; under Adsorptionsforløbet bliver Koncentrationen i Overfladen blot endnu ringere, hvilket aldrig kan give en stor Virkning.

Gennem Eksperimenter kan man finde σ som Funktion af c ; indføres denne Funktion i den ovennævnte Gibbs'ke Ligning, faar man:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

(Freundlich's Adsorptionsisoterm.)

hvor x = den absorberede Mængde,

m = Antal gr. Adsorbens,

c = Slutningskoncentrationen af det adsorbere Stof,

α og $\frac{1}{n}$ er Adsorptionskonstanterne.

Foruden ovenstaaende Adsorptionsteori, hvor Overfladespændingen er trukket saa stærkt i Forgrunden som influerende Faktor, har man en Del andre Teorier, af hvilke her skal nævnes: Lagergreens Teori, der siger, at det Stof, der er

¹ Se dog Ostwald: Zeitschr. f. phys. Chem. 34,503. (1900)

og Hulett: — — — 37,385. (1901).

lettere opløseligt ved stærkt Tryk, vil ophobes i Overfladen, hvor netop et stort Tryk findes. Til at bedømme denne Teori savner man li højeste Grad Forsøgsmateriale. Trykket har sikkert stor Indflydelse. Kun bliver det bedre at tale om Delingsforholdet end om Opløselighed, idet det sidste Begreb jo forudsætter, at det faste Stof er tilstede i større Mængde end nødvendigt til Mætning.

Endelig maa nævnes den kemiske Adsorptionsteori, som navnlig forfægtes af T. B. Robertson, hvorefter det opløste Stof skulde reagere kemisk med Adsorbens.

Der er i ret lang Tid bleven diskuteret, om Adsorptionsprocessen er af fysisk eller kemisk Natur uden at Diskussionen er bragt til Afslutning. Jeg har gjort en Del Forsøg paa at skelne mellem disse to Opfattelser. Da en kemisk Proces maa foregaa efter Massevirkningsloven, hvorefter den aktive Masse af faste, tungtopløselige Stoffer er konstant, medens Mængden af Adsorbens ved en Adsorptionsproces spiller en stor Rolle, skulde man jo tro, at man blot behøver at variere Mængden af det faste uopløselige Stof (Adsorbens), medens Vædskens Begyndelseskonzentration er konstant, for at kunne skelne mellem fysisk og kemisk Proces.

Jeg har undersøgt Systemerne:

- 1) Blodkul + Eddikesyre
- 2) $BaSO_4 + KMnO_4$
- 3) $BaCO_3 + K_2CrO_4$
- 4) $PbCO_3 + K_2CrO_4$

og fundet ovennævnte Antagelse bekræftet; ved de to første Systemer spiller Mængden af det faste Stof en stor Rolle, ved de to sidste ingen.

Hvis Løsningen er saa simpel, som her antydet, er det næsten uforstaaeligt, at der har kunnet rejse sig en saa heftig Diskussion; derfor skal ikke nærmere Enkeltheder meddeles, før et tilstrækkeligt stort Forsøgsmateriale er samlet. Selve dette Arbejde kunde udføres paa kort Tid, hvis det ikke var

saa vanskeligt at finde Systemer, hvor egnede, polymolekulære kemiske Processer forløber.

Man kunde sluttelig tænke sig, at der ved Adsorptionsprocessen dannedes en fast Opløsning i Adsorbens. Da Adsorptionen kun tager faa Minutter, vil det ikke volde Vanskeligheder ved Hastighedsmaalinger at konstatere en saadan fast Opløsnings Dannelse.

Vender vi os nu specielt mod det i dette Arbejde samlede Forsøgsmateriale, saa er der først og fremmest paavist Antibati mellem Optagelsen af den positive og den negative Ion, og forsaavidt er der Overensstemmelse mellem vore og Lachs og Michaelis' Maalinger.

Dernæst er det vist, at Ion-Adsorptionen for visse Syre- og Basekoncentrationer bliver negativ, hvilket er i Modstrid med Lachs og Michaelis. Da her er undersøgt ni forskellige Systemer med samme Resultat og skarpe Analysemetoder, kan de negative Værdier næppe drages i Tvivl.

Alligevel mener jeg dog, at her ikke er paavist negativ Adsorption for et Neutralsalt. Thi strengt taget kan man vel kun tale om ren Neutralsaltadsorption i det Punkt, hvor Adsorptionskurverne for den positive og den negative Ion skærer hinanden. Som det ses af Figurerne 4—12 ligger alle disse Skæringspunkter over Abscisseaksen. At saadanne Kurver maa bestemmes for at lære Neutralsaltets Adsorption at kende, ses let ved at betragte Adsorptionsværdierne i neutral Vædske. For Blodkul og Benkul vil ganske vist begge Ioner adsorberes positivt, men i uligestore Mængder; for Sukkerkul vil derimod den positive Ion adsorberes negativt, den negative Ion positivt. Resultatet er følgelig afhængigt af, hvilken Ion man bestemmer.

Det, der gav Stødet til denne Undersøgelse var mine paa-begyndte Studier over Adsorbentiernes Renhedsgrad og Lovene for Adsorption i Blandinger. Jeg havde haabet, at Abscissen til Ionadsorptionskurvernes Skæringspunkt vilde have bidraget til Paavisningen af smaa Syre- og Basemængder i Adsorben-

tierne. Til denne Art Slutninger er det vel bedst at holde Kromat og Dikromatundersøgelserne udenfor, idet Omdannelsen af Kromat til Dikromat, og omvendt, antagelig virker forstyrrende.

Efter Ammoniumjodatforsøgene skulde man antage, at Kullene alle indeholder lidt Syre, Benkullene og Sukkerkullene mindst. Dette er ikke i Overensstemmelse med mine tidligere Renhedsgradundersøgelser. Spørgsmaalet er meget kompliceret, og det bliver maaske først muligt at løse det ved Hjælp af rent fysiske Metoder.

Hvad Forklaringen af det antibatiske Kurveforløb angaar, mener Lachs og Michaelis, at kapillarelektiske Faktorer er de fremherskende. Syren lader Kullet positivt, Basen negativt, og herigennem kan man forstaa Tiltrækningen og Frastødningen af de modsat ladede Ioner. Det er højst sandsynligt, at denne Faktor spiller en stor Rolle; men paa den anden Side kan tillige en Del andre Forhold gøre sig gældende. Jeg har tidligere beskrevet¹, at man ud fra Lovene om Adsorption i Blandinger kan faa en Forstaaelse af Fænomenet. Samme-steds er tillige anført Forsøg af Pelet-Jolivet og Medarbejdere², der længe før Lachs og Michaelis har nævnt det antibatiske Kurveforløb og som Forklaring fremdraget kapillarelektisk Indflydelse.

Samme-steds har jeg vist, at Brintionen og Hydroxylionen adsorberes i en Mængde, der er uafhængig af Neutralsaltets Tilstedeværelse og Koncentration.

Muligvis kunde ogsaa Kvædningsfænomener være medvirkende i Lighed med R. O. Herzog og I. Adlers Forsøg med Hudpulver. Efter Wo. Ostwald³ virker Syre og Base i lave Koncentrationer udpræget forskelligt. Det vilde være meget interessant at undersøge Sagen nærmere fra dette Synspunkt,

¹ Det K. D. V. Selsk. Overs. 1912. S. 144—47.

² l. c. S. 145 nederst.

³ Grundriss der Kolloidchemie. 2. Udgave. S. 305.

idet der foreligger Undersøgelser over mærkelige Regelmæssigheder for indre Gnidning, Kvældning og osmotisk Tryk.

Foruden ovennævnte Kvældningsstudier kunde man paa Grundlag af dette lille Arbejde gaa i Gang med følgende mindre Undersøgelser:

- 1) Tegning af negative Adsorptionsisotermer og Sammenligning af Adsorptionskonstanterne for samme Stof, naar det adsorberes positivt og negativt.
- 2) Fortsatte Forsøg med Kul, vadskede med andre Stoffer end Syre og Base, f. Eks. Kul befriede for Fedt med Æther.
- 3) Kul, imprægnerede med smaa Syre- eller Basemængder anvendes som Adsorbens for positive og negative Kolloider.
- 4) Adsorption af en Ferrikloridopløsning paa forskellige Hydrolyse- og Dialyseudstadier.

Der kunde endnu nævnes adskilligt; jeg tror, det vil være det rigtigste at anstille saadanne Undersøgelser, inden Studierne over Adsorbenternes Renhedsgrad fortsættes.

Vi bringer Hr. Professor, Dr. phil. Julius Petersen vor bedste Tak for de udmærkede Arbejdsforhold, vi har haft under Udførelsen af disse Maalinger.

Dette Arbejde er udført med Understøttelse af Carlsbergfondet, hvis Direktion jeg herved bringer min hjerteligste Tak.

København, Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium
April 1912.
