

STUDIER OVER ELEKTROLYTADSORPTION. III.

AF

KNUD ESTRUP.

En af Nutidens mest kendte Adsorptionsforskere, HERBERT FREUNDLICH, skriver om stærkt dissocierede Stoffers Adsorption¹: „Es ist nicht verwunderlich, dass über die Adsorption stark dissoziierter Stoffe an festen Grenzflächen zur Zeit wenig Sicheres zu sagen ist. Man hat es ja in der Lösung mit verwickelten Gleichgewichten zwischen mehreren Stoffen zu tun, muss also eine Adsorption aus einem Gemisch mehrerer Stoffe in Rücksicht ziehen; dazu kommen noch kapillarelektrische Einflüsse. Die Angaben über die Adsorption von Salzen sind daher noch recht widerspruchsvoll und schwer zu deuten.“

Som jeg tidligere har søgt at vise, skyldes de modstridende Opgivelser mangelfuldt Kendskab til Adsorbentiernes Renhedsgrad. I Overensstemmelse med ovenstaaende Udtalelse af FREUNDLICH og med egne tidligere paa Forsøg baserede Betragtninger har jeg forsøgt:

I) At bestemme Adsorbentiernes Renhedsgrad ad ren kemisk Vej og at diskutere de indvundne Resultater fra et fysisk, specielt kapillarelektrisk Standpunkt.

II) At udvide Kendskabet til Adsorption i Blandinger ved systematisk at kombinere to og to forskellige eller ensartede Elektrolyter med een Ion fælles.

¹ Kapillarchemie, S. 165. Leipzig 1909.

III) Til II knytter sig naturligt nogle Forsøg over Adsorption af sure — eller basiske Salte, Dobbeltsalte og Molekularforbindelser.

IV) Sluttelig har jeg anvendt nogle tidligere Maalinger til at beregne Størrelsesordenen af Kullenes Dispersitetsgrad. Det ret store fundne Tal foranlediger nogle Betragtninger over Dispersitetsgraden i Almindelighed.

Desværre er Forsøgene under II og III udført, før Renhedsgradsstudierne var afsluttede; efter Resultaterne af disse vilde det have været rimeligere fortrinsvis at anvende Sukkerkul (fra Kahlbaum) eller Blodkul og Benkul rensede paa den nedenfor angivne Maade.

I. Adsorbenternes Renhedsgrad.

(experimentel Del).

De Urenheder, det gælder om at paavise og fjerne, er især smaa Mængder Syre eller Base; dette har sin Grund deri, at disse Stoffer dels anvendes ved Adsorbenternes Fremstilling og Rensning, og dels at de selv i meget smaa Koncentrationer ændrer andre Stoffers, særlig Neutralsaltes, Adsorption stærkt.

Den Antagelse, hvorpaa mine Renhedsgradundersøgelser hviler, er: Bestemmes Adsorptionsisothermerne saavel for Kationen som for Anionen i **et Neutralsalt**¹, maa de to derved fremkomne Kurver dække hinanden, saafremt Adsorbens hverken indeholder Syre eller Base eller visse andre Elektrolyter.

Om Antagelsen er rigtig eller ej, vil blive diskuteret i dette Afsnits theoretiske Del.

De Maalinger², jeg tidligere har offentliggjort i Forening med E. BUCH ANDERSEN, kan anvendes til at give et Begreb om Renhedsgraden.

¹ Gennem Brintionkoncentrationsmaalinger vilde det være af Interesse at fastslaa, hvor tæt man behøver at være det ideale Neutralsalt med Brintioneksponenten $p_H = 7,07$.

² V. S. O. 1912. No. 4, S. 239—259.

Fig. 4, 5 og 6 i den citerede Afhandling viser, at begge Ionerne i Ammoniumjodat adsorberes lige stærkt, naar man

til 2 gr. Blodkul	sætter c. 4 cm. ³ $\frac{1}{10}$ n. <i>KOH</i> .
- - - Benkul	— - 2 — — - —
- - - Sukkerkul	— - 0 — — - —

Indtegnes i Fig. 7, 8 og 9 Kurverne $\frac{2}{3}$ CrO_4 i Steden for $\frac{1}{10}$ CrO_4 , finder man paa samme Maade som ovenfor, at begge Ionerne i Ammoniumkromat adsorberes lige stærkt, naar man

til 2 gr. Blodkul	sætter c. 6 cm. ³ $\frac{1}{10}$ n. <i>KOH</i> .
- - - Benkul	— - 4 — — - —
- - - Sukkerkul	— - 0 — — - —

Indtegnes i Fig. 10, 11 og 12 Kurverne $\frac{1}{3}$ Cr_2O_7 i Steden for $\frac{1}{10}$ Cr_2O_7 , findes, at begge Ionerne i „Ammoniumdikromat“ adsorberes lige stærkt, naar man

til 2 gr. Blodkul	sætter c. (20 + 5) cm. ³ $\frac{1}{10}$ n. <i>KOH</i> .
- - - Benkul	— - (20 + 4) — — - —
- - - Sukkerkul	— - (20 + 0) — — - —

Naar man betænker, at der medgaar 20 cm.³ $\frac{1}{10}$ n. *KOH* til at omdanne 20 cm.³ $\frac{1}{20}$ molær Ammoniumdikromat til Kromat, udviser alle 3 Forsøgsrækker en ganske god Overensstemmelse.

For en Sikkerheds Skyld har jeg gentaget en Del af disse Maalinger; et Par af Resultaterne skal her nævnes.

Da Blodkul overfor Ammoniumjodat allerede tidligere har givet udmærket overensstemmende Resultater, har jeg undersøgt Blodkul overfor Ammoniumkromat og Ammoniumnitrat. Som det ses af omstaaende Tabeller 1 og 2 og Figurerne 1 og 2, faas navnlig for Ammoniumkromatets Vedkommende god Overensstemmelse med de tidligere Værdier.

Ved dette Forsøg, som ved alle de følgende hvor intet andet er bemærket, roterede Flaskerne c. 18 Timer i Thermostat ved 25° C.

Tabel 1.

Nr.	cm. ³ KOH	cm. ³ H ₂ O	cm. ³ Am ₂ CrO ₄	cm. ³ H ₂ O	Til 20 cm. ³ Thios	Til 20 cm. ³ dest. i 10 cm. ³ H ₂ SO ₄ Thios	CrO ₄		³ / ₂ Am.	
							$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	2	8	20	50	5,38	17,12	8,64	21,56	5,66	24,54
2	2	8	20	50	5,40	17,11				
3	4	6	20	50	5,88	17,15	6,60	23,60	5,66	24,54
4	4	6	20	50	5,91	17,08				
5	5	5	20	50	6,17	17,18	5,52	24,68	6,14	24,06
6	5	5	40	30	12,70	12,70	9,60	50,80	9,40	51,00

10 cm.³ Am₂CrO₄ svarer til 15,10 cm.³ ¹/₁₀ n. Thiosulfat.

10 cm.³ H₂SO₄ svarer til 21,20 — — — —

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr Blodkul (Merck).

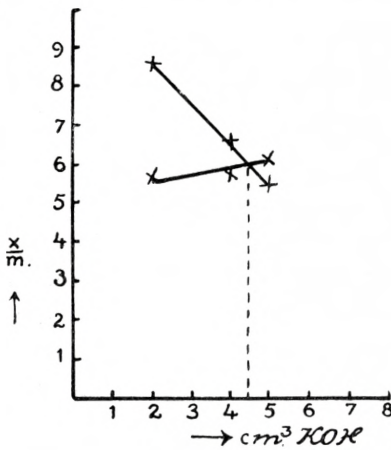


Fig. 1.

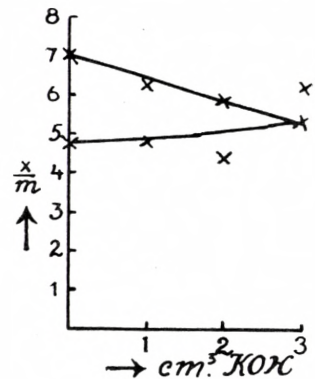


Fig. 2.

Fig. 1 viser, at Ionerne adsorberes lige stærkt, naar man tilsætter 4—5 cm.³ ¹/₁₀ n. KOH. Forsøg Nr. 6 viser i Overensstemmelse hermed, at man ogsaa ved at anvende den dobbelte Ammoniumkromatkoncentration vil befinde sig nær Kurvernes Skæringspunkt. —

Efter Fig. 2 at dømme skulde her begge Ioner adsorberes lige meget ved Tilsætning af c. 3 cm.³ ¹/₁₀ n. KOH. Saavel

Tabel 2.

Nr.	cm ³ KOH	cm ³ H ₂ O	cm ³ AmNO ₃	cm ³ H ₂ O	20 cm ³ dest. i 10 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	20 cm ³ red. og dest. i 20 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Am		NO ₃	
							$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	0	10	40	30	2,50	5,60	4,68	76,80	7,08	74,40
2	1	9	40	30	2,50	5,40	4,68	76,80	6,28	75,20
3	2	8	40	30	2,80	5,20	5,88	75,60	4,28	77,20
4	3	7	40	30	2,91	5,58	6,32	75,16	5,36	76,12

20 cm³ H₂SO₄ svarer til 43,40 cm³ ¹/₁₀ n. Thiosulfat.

10 cm³ AmNO₃ svarer til 1) 20,37 cm³ Thios. for Am-Ion.

2) 20,38 cm³ Thios. for NO₃-Ion.¹

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr Blodkul (Merck).

Kurverne som Analysemethoden lader formode, at denne Forsøgsrække neppe er saa paalidelig som de andre.

Man kunde ogsaa tænke sig at komme til samme Resultat paa en anden Maade. Optegner man Adsorptionsisothermerne

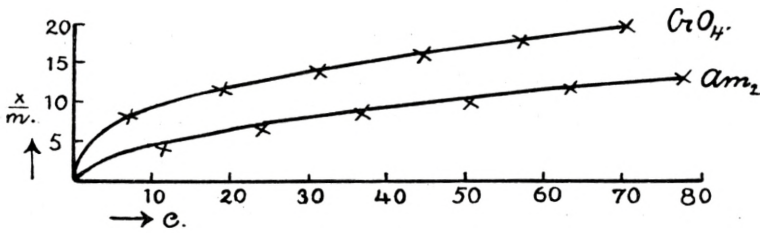


Fig. 3.

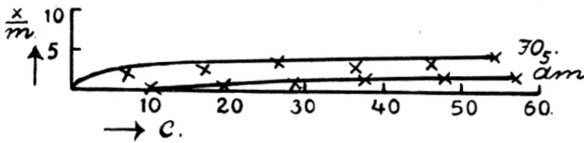


Fig. 4.

saavel for den positive som for den negative Ion, maa man ved større Syrekoncentrationer vente, at Kurven for den nega-

¹ Den samlede Kvælstofmængde bestemtes efter JULIUS PETERSEN: Metoder til kvantitativ Analyse, S. 71, nederst.

Tabel 3.

Nr.	cm ³ <i>Am₂CrO₄</i>	cm ³ <i>H₂O</i>	Til 20 cm ³ Thios.	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H₂SO₄</i> Thios.	<i>CrO₄</i>		^{3/2} <i>Am</i>	
					$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	70	1,78	17,10	7,92	7,12	3,64	11,40
2	20	60	4,75	15,02	11,08	19,00	6,20	23,88
3	30	50	7,96	12,89	13,28	31,84	8,46	36,66
4	40	40	11,10	10,52	15,76	44,40	9,28	50,88
5	50	30	14,40	8,42	17,60	57,60	11,72	63,48
6	60	20	17,70	6,00	19,44	70,80	12,24	78,00

Ved Afpipettering og Titration svingede Temperaturen fra 15,2—15,4° C.

10 cm³ *Am₂CrO₄* svarer til 15,04 cm³ ^{1/10} n. Thiosulfat.

20 cm³ *H₂SO₄* svarer til 19,00 cm³ — — —

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr. Blodkul (Merck).

tive Ion ligger øverst med stor Afstand fra Kurven for den positive Ion. Med aftagende Syrekonzentration eller voksende Basekonzentration skal de to Kurver mere og mere nærme sig hinanden for senere fuldstændig at dække hinanden. For ret store Basekonzentrationer er Kurverne igen betydeligt fjernede, og nu ligger Kurven for den positive Ion øverst. Eksperimenter har ganske bekræftet denne Tankegang. (Smgl. Fig. 5.)

Tabel 4.

Nr.	cm ³ <i>AmJO₃</i>	cm ³ <i>H₂O</i>	Til 5 cm ³ Thios.	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H₂SO₄</i> Thios.	^{1/6} <i>JO₃</i>		<i>Am</i>	
					$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	70	2,99	16,58	1,89	7,97	÷ 0,22	10,08
2	20	60	6,50	14,18	2,39	17,33	+ 0,04	19,72
3	30	50	9,92	11,85	3,13	26,45	+ 0,58	29,00
4	40	40	13,73	9,60	2,83	36,61	1,44	38,00
5	50	30	17,25	7,12	3,30	46,00	1,38	47,92
6	60	20	20,50	4,81	4,49	54,67	2,00	57,16

Ved Afpipettering og Titration svingede Temperaturen fra 15,8—16,0° C.

5 cm³ *AmJO₃* svarer til 29,60 cm³ Thios.

20 cm³ *H₂SO₄* svarer til 19,10 cm³ Thios.

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr. Blodkul (Merck).

Tabel 5.

Nr.	cm ³ <i>Am</i> ₂ <i>CrO</i> ₄	cm ³ <i>H</i> ₂ <i>O</i>	Til 10 cm ³ Thios.	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H</i> ₂ <i>SO</i> ₄ Thios.	² / ₃ <i>CrO</i> ₄		<i>Am</i>	
					$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	70	1,40	17,00	2,44	7,47	1,91	8,00
2	30	50	4,95	12,40	3,32	26,40	3,33	26,40
3	40	40	6,80	9,80	3,36	36,27	2,84	36,80
4	50	30	8,56	7,70	3,88	45,65	4,35	45,20
5	60	20	10,40	5,10	3,97	55,47	3,86	55,60

Temperaturen svingede fra 16,5—17,2° C.

10 cm³ *Am*₂*CrO*₄ svarer til 14,86 cm³ Thios.

20 cm³ *H*₂*SO*₄ — — 19,00 — —

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr Benkul (Kahlbaum).

Metoden er ret besværlig, navnlig hvis man behøver at bestemme mange Punkter paa hver Kurve. Tabellerne 3 og 4 samt Figurerne 3 og 4 viser dog, at man for Blodkullenes Vedkommende ikke behøver mere end et Par Punkter paa hver Isotherm til Fastsættelse af Divergens eller Sammenfald. Tabellerne 5 og 6, der gælder henholdsvis Benkul og Sukkerkul, viser, at den adsorbere Mængde for disse Kulsorter er en Del mindre end for Blodkullene, af hvilken Grund det

Tabel 6.

Nr.	cm ³ <i>Am</i> ₂ <i>CrO</i> ₄	cm ³ <i>H</i> ₂ <i>O</i>	Til 20 cm ³ Thios.	20 cm ³ dest. i 20 cm ³ <i>H</i> ₂ <i>SO</i> ₄ Thios.	² / ₃ <i>CrO</i> ₄		<i>Am</i>	
					$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	70	3,79	16,49	÷ 0,20	10,16	÷ 0,13	10,04
2	20	60	7,60	13,86	÷ 0,45	20,27	÷ 0,74	20,56
3	30	50	11,40	11,79	÷ 0,68	30,40	+ 0,89	28,84
4	40	40	15,05	8,92	÷ 0,51	40,13	÷ 0,68	40,32
5	50	30	18,80	6,80	÷ 0,60	50,13	+ 0,75	48,80
6	60	20	22,61	3,81	÷ 0,85	60,29	÷ 1,30	60,76

Temperaturen svingede fra 16,5—16,6° C.

10 cm³ *Am*₂*CrO*₄ svarer til 14,86 cm³ Thios.

20 cm³ *H*₂*SO*₄ svarer til 19,00 cm³ Thios.

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr Sukkerkul (Kahlbaum).

bliver vanskeligere at faa tilstrækkelig nøjagtige Bestemmelser paa Grund af faa Forsøg.

Efter Tabel 6 ser det ud, som om Adsorptionen her er negativ for begge Ioner; det vil derfor have nogen Interesse at faa gentaget dette Forsøg under Anvendelse af 4 à 5 Gange saa stor en Mængde Sukkerkul.

Tabel 7.

Nr.	cm ³ KOH	cm ³ H ₂ O	cm ³ AmJO ₃	cm ³ H ₂ O	20 cm ³ dest. i 10 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	Til 5 cm ³ Thios.	6 Am		JO ₃	
							$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	1	9	20	50	16,52	6,55	4,00	112,32	11,52	104,80
2	1	9	40	30	11,90	13,62	9,44	223,20	14,72	217,92
3	2	8	20	50	16,69	6,69	8,08	108,24	9,28	107,04
4	2	8	40	30	12,10	13,72	14,24	218,40	13,12	219,52
5	3	7	20	50	16,69	6,80	8,08	108,24	7,52	108,80
6	3	7	40	30	12,08	13,89	13,76	218,88	10,40	222,24
7	4	6	20	50	16,80	6,90	10,72	105,60	5,92	110,40
8	4	6	40	30	12,18	13,99	16,16	216,48	8,80	223,84

5 cm³ AmJO₃ svarer til 29,08 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Thios.

10 cm³ H₂SO₄ svarer til 21,20 — — — —

Til hvert Forsøg anvendtes 2 gr Blodkul (Merck).

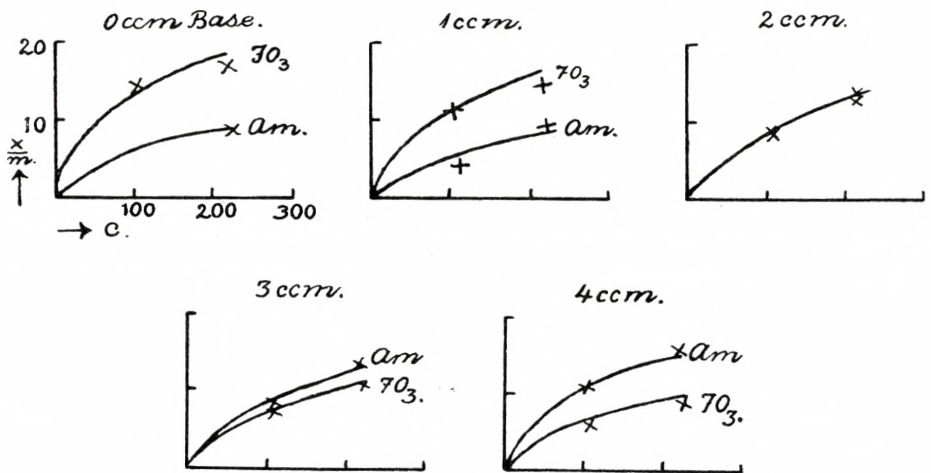


Fig. 5.

Paa Fig. 5, der grafisk fremstiller disse Forsøg, ser man tydeligt Adsorptionsisothermerne nærme sig for atter at skilles. 2 à 3 cm³ $\frac{1}{10}$ n. *KOH* bevirker Sammenfald.

Ganske tilsvarende forholder Benkul sig over for Ammoniumjodat og Ammoniumkromat.

For at kunne udtrykke Renhedsgraden i Tal vil jeg ved Urenhedsgraden $+ a$ forstaa: at der til 1 gr Adsorbens bør sættes a cm³ $\frac{1}{10}$ n. Saltsyre¹ og derpaa udvadskes (positivt Tegn for a , fordi positive Brintioner bør tilsættes),

ved Urenhedsgraden $\div a$ forstaa: at der til 1 gr Adsorbens bør sættes a cm³ $\frac{1}{10}$ n. *KOH*¹ og derpaa udvadskes (negativt Tegn for a , fordi negative Hydroxylioner bør tilsættes).

Det vilde være i høj Grad ønskeligt, om man i Løbet af et Kvarterstid kunde finde Urenhedsgraden for et Adsorbens. Som praktisk anvendelig Bestemmelse vil jeg for syre- og basebestandige Adsorbentier foreslaa følgende:

Man afvejer 2 gr Adsorbens i hvert af en 5—6 100 cm³s Cylinderglas. Til det første sætter man x cm³ $\frac{1}{10}$ n. *KOH*, derpaa et halvt hundrede cm³ udkogt, koldt, destilleret Vand, og rører rundt 3 Minutter, efter hvilken Tids Forløb man kan regne, at Ligevægten er naaet. Herefter filtreres, og Filtratets Reaktion paa Phenolphtaleïn undersøges. — Er Reaktionen alkalisk, gøres et nyt Forsøg med mindre Basemængde; omvendt sættes Basemængden op, hvis Reaktionen er sur.

Eksempler:

Blodkul (Merck).

Nr. 1.	2 gr	Blodkul.	8 cm ³	<i>KOH</i> .	Filtrat + Ph.	stærkt rødt.
— 2.	—	5	—	—	—	rødt.
— 3.	—	4	—	—	—	umaadelig svagt rødt.

Urenhedsgrad $\div 2$.

¹ Der vælges udtrykkelig en saadan Syre eller Base, at di- eller polyvalente Ioner ikke indføres.

Benkul (Kahlbaum).

Nr. 1.	2 gr Benkul.	10 cm ³ KOH.	Filtrat + Ph.	stærkt rødt.
— 2.	—	6	—	rødt.
— 3.	—	5	—	umaadelig svagt rødt.
— 4.	—	4	—	ikke rødt.

Urenhedsgrad $\div 2,5$.

Sukkerkul (Kahlbaum).

Nr. 1.	2 gr Sukkerkul.	2 cm ³ KOH.	Filtrat + Ph.	stærkt rødt.
— 2.	—	1	—	stærkt rødt.
— 3.	—	0,1	—	svagt rødt.
— 4.	—	0	—	umaadelig svagt rødt.
— 5.	—	1 cm ³ HCl.	—	ikke rødt.

Urenhedsgrad 0 (eller mindre end + 0,5).

Ved de tidligere Forsøg er der fundet Urenhedsgraderne:

for Blodkul:	$\div 2$; $\div 3$; $\div 2,5$; $\div 2,2$; $\div 1,5$.	Middel: $\div 2,2$.
— Benkul:	$\div 1$, $\div 2$, $\div 2$.	— $\div 1,7$.
— Sukkerkul:	0, 0, 0.	— 0.

Ved den praktiske Methode:

for Blodkul	$\div 2$.
— Benkul	$\div 2,5$.
— Sukkerkul	0.

Ved paa Grundlag af disse Erfaringer at lægge Forsøgene lidt anderledes til Rette, kan man antagelig nok naa noget bedre Overensstemmelse; dog vil det sikkert blive meget vanskeligt at bestemme mere end een Decimal i Urenhedsgraden.

Den sidste Methode, der er baseret paa, at Syre og Base neutraliserer hinanden, selv om Adsorbentier er til Stede, indskrænkes i Nøjagtighed derved, at Syrer og Baser adsorberes

stærkt; er der til Adsorbens f. Eks. tilsat Base i ringe Overskud, vil vel c. 90 % af dette ringe Overskud være adsorberet, hvorfor kun de resterende 10 % bidrager til Filtratets alkaliske Reaktion.

FREUNDLICH¹ beskriver, hvorledes han rensede Blodkullene med Saltsyre uden at finde synderlig Forskel i Adsorptionen før og efter Rensningen. Dette bliver af det foranstaaende let forstaaeligt, da der ikke er nogen Grund til at antage, at Saltsyren skulde kunne fjerne Urenheden (lidt Svovlsyre). Endvidere prøvede FREUNDLICH Adsorptionen af det stærkt adsorberbare Stof, Eddikesyre; smaa Forskelle vil fremtræde langt stærkere for de svagt adsorberbare Neutralsalte.

Ved den her angivne Rensningsmethode opnaar man, at det, der sluttelig skal fjernes ved Vadskning med meget Vand, er et svagt adsorberbart Neutralsalt, ikke en stærkt adsorberbar Syre eller Base.

Nogen absolut Renhed naas ligesaa lidt her som andre Steder; men Urenhederne vil kunne sættes saa langt ned, at man ikke ved kemiske Adsorptionsanalyser vil forlange mere. Derimod vil Renhedsgraden fysisk set lade meget tilbage at ønske. —

Adsorbentiernes Renhedsgrad.

(theoretisk Del).

Maalet for de følgende Linier er: gennem Diskussion af herhen hørende fysiske Forhold at gøre sandsynligt, at saafremt Ionerne i et Neutralsalt efter Adsorption med paafølgende Filtration eller Fracentrifugering adsorberes ulige meget, saa skyldes dette hovedsagelig andre Ioners (Urenheders) Tilstedeværelse.

Har man rene Kul i rent Vand, vil, ifølge Teorien over de forskellige Dielektrika, Kullene lades negativt, medens Vandet er positivt. — Kommer et Neutralsalt ind i Sy-

¹ Habilitationsschrift, Leipzig 1906. S. 45 o. flg.

stemet, er det rimeligt at antage, at Ionerne vil fordele sig saaledes, at den opstaaede Spændingsforskel formindskes eller forsvinder. Et Begreb om Størrelsen af de her virksomme Koncentrationer faar man ved at betragte de elektroendosmotiske Forhold i sure og alkaliske Medier. Nulpunktet, hvor ingen Elektroendosmose foregaar, ligger inden for temmelig snævre Grænser. For et Karborundumdiafragma f. Eks. ved 0,008 mol. HCl ; for et Naphtalindiafragma ved c. 0,0002 mol. HCl .¹ — Fortegnsforandringen af den kataforetiske Vandrings-hastighed ved Elektrolyttilsætning og Svædningsværdierne ved forskellige Dispersitetsgrader for Svovlsole² peger i samme Retning; jo større Partiklerne bliver, desto større er Følsomheden over for Koagulatoren. — De paagældende Stofmængder er meget mindre end de fundne Urenhedsgrader. —

Dernæst kunde man tænke sig, at Ionerne har specifikke Adsorptionskoefficienter, saaledes at der opstaar et Adsorptionspotential. Dette er sikkert rigtigt, men Potentialets Størrelse kan neppe overskride faa Millivolt³; ellers vilde sikkert Maaling og Beregning af saa mange Koncentrationskæder ikke stemme saa godt overens, som de i Virkeligheden gør. Højest sandsynligt er det paa den anden Side, at forskellige Afvigelser maa tilskrives dette Forhold.

Jeg kan ikke se, at et saadant Adsorptionspotentials Tilstedeværelse kan influere paa mine Maalinger; thi efter Filtration maa Dobbeltlaget dog blive paa Kullene; om nogen Adskillelse af Kation og Anion bliver der ikke Tale. Forholdene synes mig ganske analoge med PALMAERS⁴ Draabe-

¹ Smlg. FREUNDLICH: Kapillarchemie, S. 236 o. flg., specielt Fig. 43.

² SVEN ODÉN: Kolloid Zeitschr. Bd. VIII. S. 186. — Svensk kemisk Tidsskr. 1912. S. 1.

³ Se dog V. BOURNAT: Comptes rendus (1909) Bd. 149. S. 1366, hvor Potentialet for $\frac{1}{10}$ n. Syre beregnes til 0,07 Volt. Dette Tal er for stort; BOURNAT har regnet det elektriske Dobbeltlags Tykkelse $5 \cdot 10^{-7}$, medens det efter LIPPMANN er $2 \cdot 10^{-8}$, efter THOMSON $3 \cdot 10^{-9}$.

⁴ Zeitschr. phys. Ch. 25,265 (1898); 28,257 (1899); 36,664 (1901).

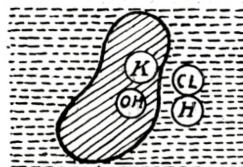
elektrode, hvor Merкуроionkoncentrationen vokser i det nederste Kar; Adskillelse af Kation og Anion finder ikke Sted. —

Derimod kunde man tænke sig, at Ionerne i Vandet, efter Adsorptionspotentialets Indstilling, vilde bevirke en Hydrolyse, saaledes at Kullene, som Fig. 6 viser, indeholdt Base, Vædsken fri Syre.

Ved tilstrækkelig Omrøring og ren Adsorption forudsat er der ingen Grund til at tro, at Syren og Basen ikke skulde kunne neutralisere hinanden¹. De praktiske Maalinger af Urenhedsgraden, der stemmer nogenledes med de tidligere Maalinger støtter denne Antagelse.

Disse fysiske Overvejelser synes mig ikke at stride mod den Antagelse, at, Urenhedsgrad = 0 forudsat, Ionerne i et Neutralsalt maa adsorberes lige stærkt; kun naar fremmede Ioner (Urenheder) er til Stede, fremkommer Divergens mellem Adsorptionsisothermerne.

Ved mine første Forsøg paa at maale Urenhedsgraden² anvendte jeg en Syre. Jeg haaber at have vist, at det er mest hensigtsmæssigt at anvende et Neutralsalt, eller





 *Kul.*  *Vædske*

Fig. 6.

saafremt Adsorbens indeholder en Syre at anvende en Base,
— — — - Base - — - Syre.

Anvendes en Syre over for med Syre forurenedes Adsorbentier, vil, som de følgende Forsøg over Elektrolytadsorption viser, Maalingen ikke angive Renhedsgraden, men kun de ikke fælles Ioners (Syreresternes) indbyrdes Adsorptionskoefficienter.

Til Slut kunde der være Grund til at dvæle ved det Til-

¹ For at faa fuldstændig Klarhed paa dette Punkt kræves dog Kendskab til den kemiske Ligevægts Forskydning ved Adsorption.

² V. S. O. 1912. No. 2. S. 129—33.

fælde, at Adsorbens har Egenreaktion. Dette faar sikkert ingen Betydning for Adsorbentier som Kul. Anvendes et eller andet Adsorbens med sur eller basisk Reaktion, hvilket jo f. Eks. er et meget hyppigt Tilfælde inden for Farvnings-tekniken, vilde det være højest mærkeligt, om en Neutralsalt-spaltning ikke fandt Sted. —

Det vilde frembyde en Del Interesse at faa undersøgt de berømte VAN BEMMELEN'ske¹ Adsorptionssønderdelinger fra det nu vundne Synspunkt. Det bekendteste Eksempel er, at rød Mangandioxydhydrat af Kaliumsulfat adsorberer Kaliumhydroxyd + Kaliumsulfat og Filtratet indeholder fri Svovlsyre. Der kan næppe være Tvivl om, at denne Sønderdeling skyldes saavel Urenhed i Adsorbens som dettes Egenreaktion.

I den rene Kemi kunde muligvis saadanne „Adsorptionsmaalinge“ bidrage til at fastslaa visse uopløselige Forbindelsers (f. Eks. Ilters) Egenreaktion.

Om Adsorption i Elektrolytblandinger med een Ion fælles.

(eksperimentel Del).

De vigtigste Arbejder over Adsorption i Blandinger har jeg tidligere omtalt². Af disse fremgaar det:

1) at et Stof i Blanding adsorberes mindre end i ren Tilstand,

2) at Adsorptionsforløbet for den fælles Brintion i en Blanding af to Syrer meget nær repræsenteres ved en enkelt Isotherm.

Da jeg havde fundet, at den første Lov ikke gælder for Elektrolytadsorption, idet negative Ioner adsorberes stærkere, naar Brintioner er til Stede, positive Ioner adsorberes stærkere, naar Hydroxylioner er til Stede, fik jeg Lyst til at kombinere de forskellige Elektrolyter 2 og 2, for at se, om andre uventede

¹ Journ. f. prakt. Chem. 23,342 og følgende (1881).

² V. S. O. 1912. No. 2. S. 133.

Forhold skulde give sig til Kende. — Saafremt Elektrolyterne valgtes med een Ion fælles, kunde for det første Blandingen simplere analyseres, og for det andet var der rig Lejlighed til at undersøge, om den fælles Ion stadig kunde indordnes paa een Isotherm eller ikke.

Forholdene viste sig at være ret komplicerede, idet det spillede en Rolle, om Ionerne var mono- eller polyvalente, og om Elektrolyterne var stærkt eller svagt dissocierede. De nedenstaaende 7 Rækker Maalinger maa derfor kun betragtes som værende af ren orienterende Karakter.

De Blandinger, der nedenfor vil finde Omtale, repræsenterer Typerne:



hvor M er en Kation, R en Anion.

Type: $\left\{ \begin{matrix} HR_1 \\ HR_2 \end{matrix} \right\}$

Tabel 8.

Systemet: 2 gr Blodkul + Saltsyre + Eddikesyre (begge c. $\frac{1}{10}$ n).

Nr.	cm ³ <i>HCl</i>	cm ³ <i>C₂H₄O₂</i>	cm ³ <i>H₂O</i>	Til 20 cm ³ <i>KOH</i>	Til 20 cm ³ <i>AgNO₃</i>	Fælles Ion		Eddikesyre	
						$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	0	70	1,21	—	6,95	4,84	—	—
2	20	0	60	3,70	—	8,78	14,80	—	—
3	40	0	40	9,29	7,75	10,00	37,16	—	—
4	10	10	60	2,74	—	12,73	10,96	5,78	6,12
5	20	10	50	5,30	—	14,28	21,20	5,50	6,40
6	40	10	30	10,80	—	15,86	43,20	5,86	6,04
7	10	20	50	4,53	—	17,47	18,12	10,52	13,28
8	20	20	40	7,15	—	18,78	28,60	10,00	13,80
9	40	20	20	12,85	—	19,56	51,40	9,56	14,24
10	10	40	30	8,69	—	24,63	34,76	17,68	29,92
11	20	40	20	11,92	—	25,90	45,28	17,12	30,48
12	40	40	0	17,10	7,80	26,36	68,40	16,36	31,24
13	0	10	70	1,00	—	7,90	4,00	—	—
14	0	20	60	2,60	—	13,40	10,40	—	—
15	0	40	40	6,42	—	21,92	25,68	—	—

10 cm³ *HCl* svarer til 11,79 cm³ *KOH*.

10 cm³ *C₂H₄O₂* svarer til 11,90 cm³ *KOH*.

10 cm³ *HCl* svarer til 9,90 cm³ *AgNO₃*.

Af Tabellen ses, at Saltsyrens Adsorption er saa godt som uforandret ved Eddikesyretilsætning. — Eddikesyretilsætning synker ved Saltsyretilsætning. — Den fælles Ions Forhold vil blive udførligt diskuteret og grafisk fremstillet i dette Afsnits theoretiske Del. —

Type: $\left\{ \begin{matrix} M_1OH \\ M_2OH \end{matrix} \right\}$

Tabel 9.

Systemet: 2 gr Blodkul + Ammoniumhydroxyd (0,422 n.) + Kaliumhydroxyd (0,171 n.).

Nr.	cm ³ AmOH	cm ³ KOH	cm ³ H ₂ O	20 cm ³ i cm ³ H ₂ SO ₄	Thios.	20 cm ³ dest. i cm ³ H ₂ SO ₄	Thios.	Fælles Ion		Am		K	
								$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	0	70	10	14,35	—	—	14,51	27,96	—	—	—	—
2	20	0	60	10	5,18	—	—	20,42	64,52	—	—	—	—
3	30	0	50	20	16,74	—	—	23,89	103,52	—	—	—	—
4	40	0	40	20	6,58	—	—	25,72	144,16	—	—	—	—
5	10	10	60	10	10,18	10	12,80	15,16	44,52	7,80	33,20	—	—
6	20	10	50	20	21,60	20	24,54	18,07	84,08	11,36	70,64	—	—
7	30	10	40	20	12,42	20	15,70	23,82	120,80	17,00	106,00	—	—
8	40	10	30	30	24,10	30	27,11	27,77	159,32	19,24	144,76	8,53	14,56
9	10	20	50	20	27,90	20	33,78	18,01	58,88	7,32	33,68	—	—
10	20	20	40	20	18,35	20	24,02	22,28	97,08	11,28	72,72	—	—
11	30	20	30	20	8,58	20	14,70	25,67	136,16	13,00	110,00	—	—
12	40	20	20	30	19,81	30	26,10	27,82	176,48	15,20	148,80	12,62	27,68
13	10	30	40	20	24,22	—	—	20,50	73,60	—	—	—	—
14	20	30	30	20	14,30	—	—	23,29	113,28	—	—	—	—
15	30	30	20	30	26,02	—	—	27,40	151,64	—	—	—	—
16	40	30	10	30	15,78	—	—	28,91	192,60	—	—	—	—
17	10	40	30	20	19,72	20	33,24	19,71	91,60	5,16	35,84	—	—
18	20	40	20	20	10,12	20	23,52	23,78	130,00	9,28	74,72	—	—
19	30	40	10	20	0,65	20	14,36	28,37	167,88	11,64	111,36	—	—
20	40	40	0	30	11,61	30	25,16	29,44	209,28	11,44	152,56	18,00	56,72
21	0	10	70	10	18,80	—	—	7,17	10,04	—	—	—	—
22	0	20	60	10	15,60	—	—	11,58	22,84	—	—	—	—
23	0	30	50	10	11,90	—	—	14,00	37,64	—	—	—	—
24	0	40	40	10	7,88	—	—	15,12	53,72	—	—	—	—

10 cm³ H₂SO₄ svarer til 21,20 cm³ Thios.10 cm³ KOH + 10 cm³ H₂SO₄ svarer til 4,10 Thios.10 cm³ AmOH + 20 cm³ H₂SO₄ svarer til 0,20 Thios.

Som det ses af Fig. 7, ligger den fælles Ion meget nær paa een Isotherm.

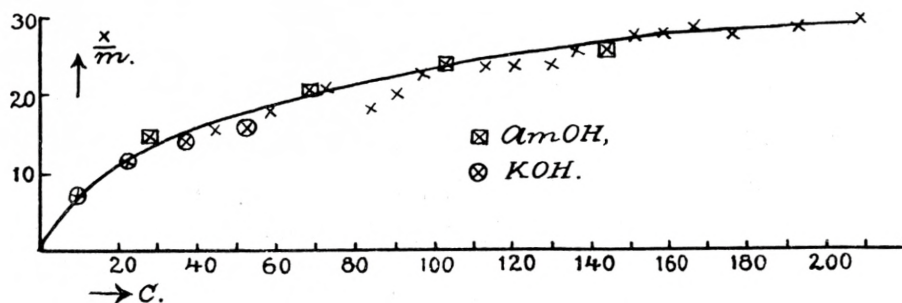


Fig. 7.

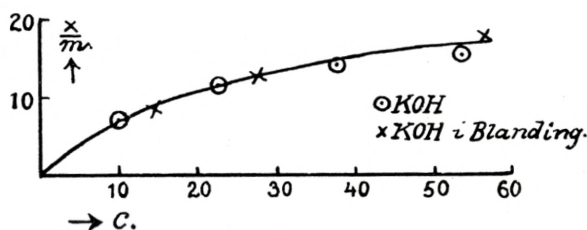


Fig. 8.

Am^+ adsorberes betydeligt mindre, naar K^+ er til Stede. K^+ adsorberes uafhængig af Am^+ 's Tilstedeværelse. (Fig. 8).

Dernæst udførtes et Forsøg ganske analogt med det foregaaende, Vædskerne var de samme; kun Blodkullene var ombyttede med Benkul. Resultatet var omtrent det samme, idet den fælles Ion meget nær laa paa een Isotherm.

Am^+ adsorberes langt mindre, naar K^+ er til Stede.
 K^+ — yderst lidt mindre, — Am^+ - - -

Ved det næste Forsøg anvendtes Ammoniumhydroxyd og Baryumhydroxyd. Skønt Forsøget ikke bragte noget væsentligt nyt, skal Talmaterialet dog meddeles, for at demonstrere den divalente Baryumions store Depression af Ammoniumion-adsorptionen.

Type: $\left\{ \begin{matrix} M_1OH \\ M_2(OH)_2 \end{matrix} \right\}$

Tabel 10.

Systemet: 2 gr. Blodkul + Ammoniumhydroxyd (0,422 n.)
+ Baryumhydroxyd (0,083 n.).

Nr.	cm ³ AmOH	cm ³ Ba(OH) ₂	cm ³ H ₂ O	20 cm ³ til cm ³ H ₂ SO ₄	Thios.	20 cm ³ dest. 1 cm ³ H ₂ SO ₄	Thios.	Fælles Ion		Am		Ba	
	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	
1	10	0	70	10	14,35	—	—	14,51	27,96	—	—	—	—
2	20	0	60	10	5,18	—	—	20,42	64,52	—	—	—	—
3	40	0	40	20	6,58	—	—	25,72	144,16	—	—	—	—
4	10	10	60	10	12,84	—	—	17,07	33,44	—	—	—	—
5	20	10	50	10	2,88	—	—	19,43	73,28	—	—	—	—
6	40	10	30	20	4,80	—	—	26,71	150,40	—	—	—	—
7	10	20	50	10	11,65	—	—	20,62	38,20	—	—	—	—
8	20	20	40	20	23,22	—	—	24,30	76,72	—	—	—	—
9	40	20	20	20	4,17	—	—	32,50	152,92	—	—	—	—
10	10	40	30	20	30,77	10	11,90	28,92	46,52	5,00	37,20	23,92	9,32
11	20	40	20	20	21,28	10	2,62	33,16	84,48	10,08	74,32	23,08	10,16
12	40	40	0	20	1,55	20	4,10	38,64	163,40	15,60	153,20	23,04	10,20
13	0	10	70	10	20,98	—	—	7,43	0,88	—	—	—	—
14	0	20	60	10	20,65	—	—	14,42	2,20	—	—	—	—
15	0	40	40	10	18,82	—	—	25,72	9,52	—	—	—	—

10 cm³ H₂SO₄ svarer til 21,20 cm³ Thios.20 cm³ Ba(OH)₂ + 10 cm³ H₂SO₄ svarer til 4,58 cm³ Thios.

For dette System findes:

den fælles Ion kan ikke indtegnes paa een Isotherm.

Am⁺ adsorberes meget mindre, naar Ba⁺⁺ er til Stede.
Ba⁺⁺ — lidt mindre, — Am⁺ - - -

Type: $\left\{ \begin{smallmatrix} HR \\ MR \end{smallmatrix} \right\}$

Tabel 11.

Systemet: 2 gr Blodkul + Ammoniumjodat + Jodsyre
(begge c. $1/10$ molære).

Nr.	cm ³ AmJO ₃	cm ³ HJO ₃	cm ³ H ₂ O	Til 10 cm ³ Thios.	Til 10 cm ³ KOH	20 cm ³ dest. i 10 cm ³ H ₂ SO ₄ Thios.	H		Am		Fælles Ion	
							$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	0	70	5,80	—	—	—	—	—	—	12,12	46,40
2	20	0	60	12,72	—	16,42	—	—	0,38	19,12	15,28	101,76
3	40	0	40	27,00	—	11,78	—	—	1,32	37,68	17,08	217,00
4	10	10	60	7,45	—	—	—	—	—	—	59,16	59,60
5	20	10	50	14,42	—	—	—	—	—	—	61,92	115,36
6	40	10	30	28,78	< 0,05	—	—	—	—	—	64,08	230,24
7	10	20	50	8,55	0,20	—	22,20	1,60	—	—	110,60	68,40
8	20	20	40	15,19	0,16	16,14	22,52	1,28	÷0,74	20,24	116,00	121,52
9	40	20	20	29,38	0,12	11,25	22,84	0,96	÷0,80	37,80	119,52	235,04
10	10	40	30	14,70	1,40	—	36,40	11,20	—	—	181,88	117,60
11	20	40	20	21,21	1,30	16,18	37,20	10,40	÷0,42	20,08	188,32	169,68
12	40	40	0	34,80	1,05	11,51	39,20	8,40	+0,24	38,76	196,64	278,10
13	0	10	70	0,94	0,10	—	11,10	0,80	—	—	52,72	7,52
14	0	20	60	2,50	0,40	—	20,60	3,20	—	—	100,48	20,00
15	0	40	40	8,72	1,62	—	34,64	12,96	—	—	171,20	69,76

10 cm³ AmJO₃ svarer til 58,52 cm³ $1/10$ n. Thios. (IO₃-Ion), 9,75 Thios. (Am-Ion).10 cm³ HJO₃ svarer til 11,90 cm³ KOH og 60,24 cm³ Thios.10 cm³ H₂SO₄ svarer til 21,20 cm³ Thios.

Den fælles Ion ligger ikke paa een Isotherm. Am-Ionerne adsorberes svagere og negativt, naar H-Ioner er til Stede.

Mærkværdigt nok adsorberes H-Ionerne stærkere, naar Am-Ionerne er til Stede.

Type: $\left\{ \begin{matrix} MOH \\ MR \end{matrix} \right\}$

Tabel 12.

Systemet: 2 gr Blodkul + Ammoniumjodat +
Ammoniumhydroxyd.

Nr.	cm ³ AmJO ₃	cm ³ AmOH	cm ³ H ₂ O	Til 40 cm ³ Thios.	Til 40 cm ³ HCl	20 cm dest. 1 cm ³ H ₂ SO ₄	Thios.	JO ₃		OH		Fælles Ion	
								$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	10	10	60	7,11	3,34	10	11,30	1,64	56,88	13,10	27,20	12,35	39,60
2	20	10	50	14,48	3,46	10	8,54	1,20	115,84			11,06	50,64
3	40	10	30	29,06	3,40	15	14,53	1,60	232,48			12,12	69,08
4	10	20	50	7,20	7,72	15	12,50	0,92	57,60	18,76	61,84	16,95	77,20
5	20	20	40	14,52	7,68	15	10,14	0,88	116,16			17,26	86,64
6	40	20	20	29,18	7,80	20	16,00	0,64	233,44			17,80	105,60
7	10	40	30	7,20	16,80	25	14,63	0,92	57,60	26,00	135,20	25,07	153,48
8	20	40	20	14,59	16,98	30	22,74	0,32	116,72			24,86	163,44
9	10	0	70	5,80	—	—	—	12,12	46,40	—	—	—	—
10	20	0	60	12,72	—	—	—	15,28	121,76	—	—	—	—
11	40	0	40	27,00	—	—	—	17,08	217,00	—	—	—	—
12	0	10	70	—	3,15	—	—	—	—	15,10	25,20	—	—
13	0	20	60	—	7,48	—	—	—	—	20,80	59,80	—	—
14	0	40	40	—	16,25	—	—	—	—	31,20	130,00	—	—

10 cm³ AmJO₃ som Tabel 11.10 cm³ AmOH svarer til 42,20 cm³ Thios. og 40,30 cm³ HCl (Methylrødt
Indikator).10 cm³ H₂SO₄ svarer til 21,20 cm³ Thios.

Den fælles Ion ligger ikke paa een Isotherm.

$$\overset{\cdot}{IO}_3 \text{ adsorberes mindre naar } \overset{\cdot}{OH} \text{ er til Stede.}$$

$$\overset{\cdot}{OH} \quad - \quad - \quad - \quad \overset{\cdot}{IO}_3 \quad - \quad - \quad -$$
Type: $\left\{ \begin{matrix} MR_1 \\ MR_2 \end{matrix} \right\}$

Tabel 13.

Nr.	cm ³ AmJO ₃	cm ³ Am ₂ SO ₄	cm ³ H ₂ O	Til 20 cm ³ Thios.	$\frac{x}{m}$
1	20	0	60	28,52	5,52
2	20	20	40	28,35	6,20
3	20	40	20	28,28	6,48
4	20	60	0	28,32	6,32

5 cm³ AmJO₃ svarer til 29,90 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Thios.
(Den anvendte Ammoniumsulfatopløsning var 1 molær).

Her viser sig det mærkelige Forhold, at JO_3 -Ionernes Adsorption stiger c. 18 0/0, naar SO_4 -Ionerne er til Stede. — Dette indbyder til nærmere Undersøgelse; en saadan maa naturligvis først og fremmest omfatte andre Salte; tillige vilde det være interessant at faa Salte, der dissocieres trinvis. Ammoniumsulfatopløsningen indeholder jo f. Eks. snart Ionerne Am^+ , Am^+ og SO_4^{2-} , snart Am^+ og $AmSO_4^-$. —

Type: $\left\{ \begin{matrix} M_1R \\ M_2R \end{matrix} \right\}$ Tabel 14.

Nr.	cm ³ <i>AmCl</i>	cm ³ <i>BaCl</i> ₂	cm ³ <i>H</i> ₂ <i>O</i>	40 cm ³ dest. i 10 cm ³ <i>H</i> ₂ <i>SO</i> ₄ Thios.	$\frac{x}{m}$
1	20	0	60	11,45	÷ 0,68
2	20	20	40	11,00	÷ 1,58
3	20	40	20	10,92	÷ 1,74
4	20	60	0	10,92	÷ 1,74

10 cm³ H_2SO_4 svarer til 21,80 cm³ Thios.

20 cm³ *AmCl* dest. i 10 H_2SO_4 svarer til [1,78 cm³ Thios. titreret]

20,02 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Thios.

Den anvendte $BaCl_2$ -Opløsning indeholdt 100 gr $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ i 1 Liter.

Den negative Adsorption for Nr. 1 skriver sig naturligvis fra Kullenes Indhold af Syre. Det ses, at *Ba*-Ionerne sætter Ammoniumionernes Adsorption ned.

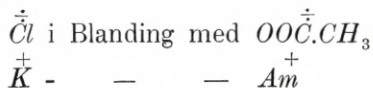
Maalinger af denne Art og med udvadskede Kul vil blive fortsatte paa mit Laboratorium. Som foreløbige Resultater kan anføres:

1) Den fælles Ions Adsorption kan kun ganske undtagelsesvis repræsenteres ved een Isotherm. — Herefter kunde man vente, at Adsorptionsforløbet kunde gengives ved flere Isothermer; det vil i dette Afsnits theoretiske Del blive gjort sandsynligt, at de paagældende Kurver slet ikke er Isothermer, men har Ligningen:

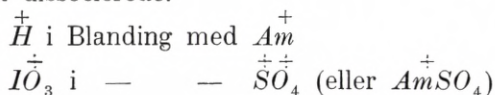
$$\frac{x}{m} = \alpha (VK + C^2)^{\frac{1}{n}}$$

2) Som Regel vil en Ion adsorberes mindre, naar en anden Ion af samme Fortegn er til Stede.

Undtagelser:



hvor $\overset{+}{Cl}$ og $\overset{+}{K}$ adsorberes uafhængigt af den anden Ion. Maa-ske hænger dette sammen med, at baade Eddikesyre og Am-moniak er svagt dissocierede.



hvor $\overset{+}{H}$ og $\overset{+}{IO}_3$ adsorberes stærkere end i ublandet Tilstand.

3) Haves 2 Ioner af samme Fortegn men forskellig Valens, vil den Ion, der har højeste Valens, frembringe den betydelig-ste Adsorptionsdepression.

Højest sandsynligt gælder ligeledes:

4) En polyvalent Kation kan vise samme Virkning som Brintionen, en polyvalent Anion samme Virkning som Hydroxyl-ionen paa Adsorptionsforløbet af et, kun monovalente Ioner indeholdende, Neutralsalt. —

Om Adsorption i Elektrolytblandinger med een Ion fælles.

(theoretisk Del).

Selv om de i det foregaaende nævnte Maalinger er ufuld-stændige og udført med ikke vadskede Kul, skal her dog an-tydes, hvorledes den theoretiske Behandling af et større For-søgsmateriale tænkes formet.

Da Urenheder har saa stor Indflydelse paa Neutralsaltes Adsorption, og da visse Uregelmæssigheder gør sig gældende ved hydroxylholdige Forbindelsers Adsorption¹, skal jeg her kun behandle Talmaterialet fra Tabel 8, altsaa:

Systemet: Blodkul + Saltsyre + Eddikesyre.

¹ Endnu ikke afsluttede mikrofotografiske Arbejder synes at vise, at Uregelmæssighederne skyldes voksende Dispersitetsgrad ved Basetilsætning.

Paa Fig. 9 repræsenterer Kurven 1—2—3 den ublandede Saltsyres Adsorptionsisotherm, Kurven 13—14—15 den ublan-

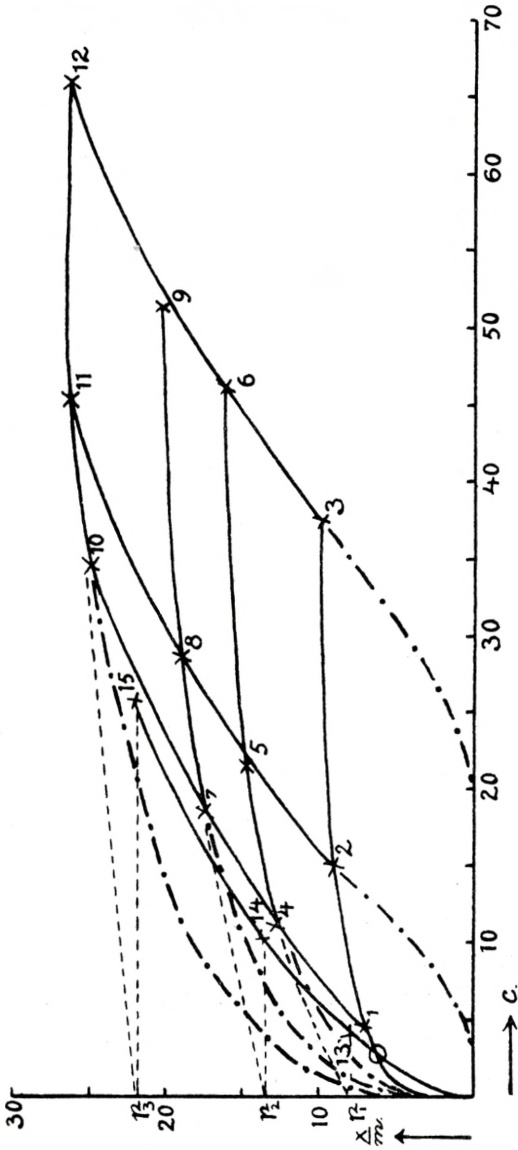


Fig. 9.

dede Eddikesyres. Optegnes $\log \frac{x}{m} - \log c$ Kurverne, ser man, at de skærer hinanden i Punktet $[\log \frac{x}{m} = 0,80; \log c = 0,405]$. Selve Isothermerne skærer følgelig hinanden i Punktet $[\frac{x}{m} = 6,31; c = 2,54]$.

For Koncentrationer mindre end 2,54 adsorberes Saltsyren stærkest, omvendt for Koncentrationer større end 2,54.

Dette hænger antagelig sammen med Stoffernes elektriske Egenskaber, idet den elektriske Adsorption maa antages at gøre sig særlig stærkt gældende ved lave Koncentrationer.¹

Kurven 4—5—6 svarer til 10 cm³ Eddikesyre + voksende Saltsyrekonc.
 — 7—8—9 — — 20 — — + — —
 — 10—11—12 — — 40 — — + — —

Fortsættes disse Kurver, som stiplet paa Fig. 9, kunde de nok føres til Koordinaternes Begyndelsespunkt, men faar dog et fra de sædvanlige Isothermer afvigende Udseende.

Kurven 4—7—10 svarer til 10 cm³ Saltsyre + voksende Eddikesyrekonc.
 — 5—8—11 — — 20 — — + — —
 — 6—9—12 — — 40 — — + — —

Prøver man her at fortsætte Kurverne, kan de kun efter at passere et Vendepunkt naa Koordinaternes Begyndelsespunkt.

Det er da ikke vanskeligt at indse, at Kurverne maa være Projektioner af vertikale Planers Snit i en Adsorptionsflade.

For saa svage Opløsninger, at Dissociationen kan betragtes som fuldstændig², haves de Variable:

$$\frac{x}{m} \quad c \quad c_1 \quad \text{og} \quad c_2$$

hvor c er Koncentrationen af den fælles Ion, c_1 og c_2 de konkurrerende Ioners Koncentrationer.

Da $c = c_1 + c_2$, fremstilles Forholdene naturligt i et tre-retvinklet Koordinatsystem. (Se Fig. 10).

I $\frac{x}{m} - c_1$ Planen ligger den rene Saltsyres, i $\frac{x}{m} - c_2$ Planen den rene Eddikesyres Isotherm.

¹ Ganske lignende Forhold genfindes for Blandingen $KOH + AmOH$.

² Hvilket her neppe gælder Eddikesyren.

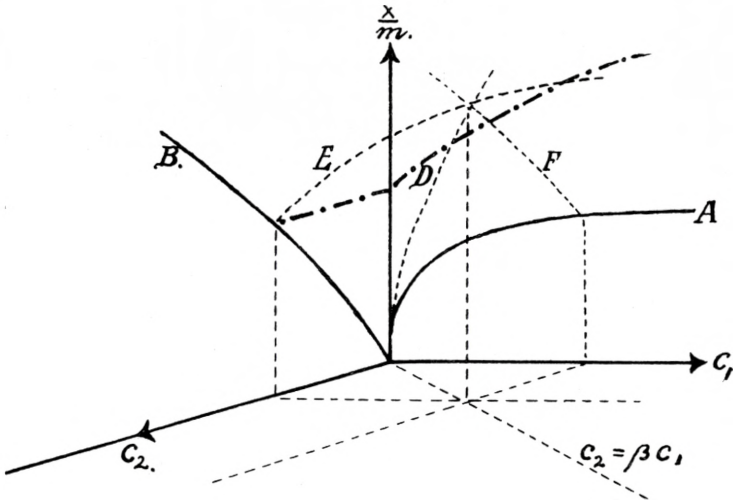


Fig. 10 (skematisk).

Gennem Eksperiment kunde jeg finde, at Planerne

$$c_2 = \beta c_1$$

skærer Adsorptionsfladen i en Kurve, hvis Ligning er:

$$\frac{x}{m} = \alpha (\sqrt{c_1^2 + c_2^2})^{\frac{1}{n}}. \quad \text{Kurve } D, \text{ Fig. 10.}$$

Planerne $c_1 = \text{konst.}$ og $c_2 = \text{konst.}$ skærer Fladen i Kurverne F og E . Det er disse Kurvers Projektioner paa henholdsvis $\frac{x}{m} - c_2$ og $\frac{x}{m} - c_1$ Planerne, der giver Kurverne:

$$\left\{ \begin{array}{l} 4-5-6 \\ 7-8-9 \\ 10-11-12 \end{array} \right\} \text{ og } \left\{ \begin{array}{l} 4-7-10 \\ 5-8-11 \\ 6-9-12 \end{array} \right\} \text{ paa Fig. 9.}$$

Det indses let ved Figurbetragtning, at disse Kurver ikke kan naa ned under de rene Stoffers Isothermer.

$$\left\{ \begin{array}{l} 10-7-4 \\ 11-8-5 \\ 12-9-6 \end{array} \right\} \text{ forlænges derfor til og kun til } \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 6-5-4 \\ 9-8-7 \\ 12-11-10 \end{array} \right\} \text{forlænges til } \left\{ \begin{array}{l} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{array} \right\}, \text{ idet}$$

p_1 p_2 og p_3 er Projektionerne paa Ordinataksen af Punkterne 13 14 og 15 i den rene Eddikesyres Isotherm.

Paa Fig. 10 er Projektionen af E stipleet.

Havde man et meget stort Forsøgsmateriale til Disposition, kunde man derud af vælge Grupper af Værdier for Slutningskoncentrationerne, der tilfredsstillede:

$$c_2 = \beta c_1$$

og derpaa direkte verificere: $\frac{x}{m} = \alpha \left(\sqrt{c_1^2 + c_2^2} \right)^{\frac{1}{n}}$.

Det ligger nær at behandle faa Iagttagelser efter FREUNDLICH'S λ -Formel¹, der indeholder Begyndelseskonsentrationen.

Formlen generaliseres her til:

$$\frac{v}{m} \log \frac{a}{a-x} = \gamma \left(\sqrt{c_1^2 + c_2^2} \right)^{\frac{1}{p}}$$

For $\beta = 1$ giver Forsøgsmaterialet Tabel 8:

Nr.	a	$a-x$	c_1	c_2	$\log \frac{a}{a-x}$	$\sqrt{c_1^2 + c_2^2}$	$\log \log \frac{a}{a-x}$	$\log \sqrt{c_1^2 + c_2^2}$
4	23,69	10,96	11,79	11,90	0,3348	16,75	9,5284	1,2240
8	47,38	28,60	23,58	23,80	0,2192	33,50	9,3408	1,5250
12	94,76	68,40	47,16	47,60	0,1416	67,00	9,1511	1,8261

Fig. 11 viser smuk Overensstemmelse mellem Eksperiment og Theori. Det ses, at $\frac{1}{p} = 0,61$.

Herved findes $\frac{1}{n}$ (i lige Blanding) = 0,39
 Af Tabel 8 findes $\frac{1}{n}$ (for ren Saltsyre) = 0,18 } Middeltal = 0,36.
 $\frac{1}{n}$ (for Eddikesyre) = 0,54 }

¹ $\lambda = \frac{v}{m} \log \frac{a}{a-x} = \gamma \cdot c^{\frac{1}{p}}$, hvor v = Vædskens Volumen, m = Antal gram Adsorbens, a = Mængden af opløst Stof, x = adsorbere Mængde, c = Begyndelseskonsentrationen, γ og $\frac{1}{p}$ er Konstanter, og det vides, at $1 - \frac{1}{p} = \frac{1}{n}$ i den sædvanlige Formel.

Saaftrent man kendte α og $\frac{1}{n}$ som Funktioner af β , der igen er lig $\frac{c_2}{c_1}$, kendte man Ligningen for Adsorptionsfladen¹.

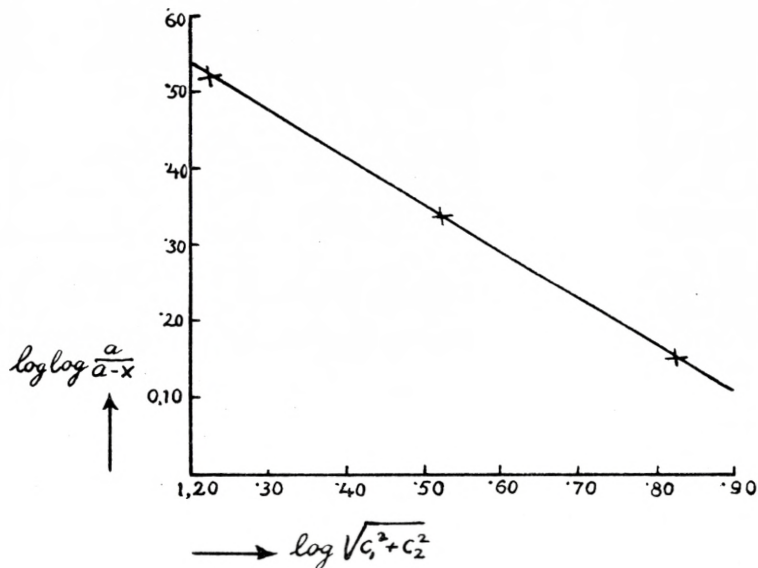


Fig. 11.

Jeg haaber senere at kunne meddele yderligere eksperimentel Støtte for den nye Formel, der gælder Adsorption i Blandinger, og som indeholder den oprindelige Formel som specielt Tilfælde. —

Om Adsorption af sure og basiske Salte, Dobbeltsalte og Molekularforbindelser.

Det har ikke været min Hensigt at forsøge at besvare disse Spørgsmaal udtømmende; gennem ganske faa Maalinger har jeg søgt at orientere mig inden for dette store Omraade, hvor der i Forvejen, saavidt mig bekendt, ikke foreligger Maalinger.

¹ $\frac{x}{m} = F_{\alpha} \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \left(\sqrt{c_1^2 + c_2^2} \right) F_n \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$, hvor F_{α} og F_n er de omtalte Funktioner.

Tabel 15.

2 gr Benkul overfor surt Ammoniumsulfat.

Nr.	ccm <i>AmHSO₄</i>	ccm <i>H₂O</i>	Til 20 ccm Thios.	Brintion		20 ccm dest. i ccm <i>H₂SO₄</i>	Thios.	Ammoniumion	
				$\frac{x}{m}$	c			$\frac{x}{m}$	c
1	10	70	1,01	6,70	4,04	—	—	—	—
2	20	60	3,10	9,08	12,40	—	—	—	—
3	30	50	5,48	10,30	21,92	10	13,66	÷ 0,82	32,32
4	40	40	7,90	11,36	31,60	10	11,00	÷ 0,96	42,96
5	60	20	12,89	12,88	51,56	20	27,76	+ 0,12	62,88
6	80	0	18,00	13,92	72,00	20	22,40	÷ 0,32	84,32

Den anvendte sure Ammoniumsulfatopløsning var c. $\frac{1}{10}$ n. med Hensyn til Brint- og Ammoniumionerne.

20 ccm *AmHSO₄* svarer til 21,48 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thios.

20 ccm *H₂SO₄* svarer til 43,48 ccm $\frac{1}{10}$ n. Thios.

20 ccm *AmHSO₄* efter Destillation i KJELDAHL-App. svarer til 21,00 ccm Thios. Præparatet indeholdt følgelig et Overskud af Svovlsyre. —

Adsorptionen finder altsaa Sted paa ganske samme Maade som i Elektrolytblandingen $\left\{ \begin{matrix} HR \\ MR \end{matrix} \right\}$; Brintionen adsorberes stærkt, Ammoniumionen negativt.

Basiske Salte vil antagelig forholde sig ganske tilsvarende.

Tabel 16.

2 gr Benkul + Ammoniumferrosulfatopløsning.

Nr.	ccm <i>Am₂FeS₂O₈</i>	ccm <i>H₂O</i>	Til 20 ccm <i>KMnO₄</i>	Fe-Ion		20 ccm dest. i ccm <i>H₂SO₄</i>	Thios.	Am-Ion	
				$\frac{x}{m}$	c			$\frac{x}{m}$	c
1	20	60	0,30	8,85	1,20	—	—	—	—
2	40	40	1,98	12,18	7,92	10	11,65	+ 0,20	40,36
3	60	20	4,00	14,15	16,00	10	6,62	+ 0,36	60,48
4	80	0	6,29	15,04	25,16	20	23,10	÷ 0,40	81,52

20 ccm *H₂SO₄* svarer til 43,48 ccm Thios.

20 ccm dest. efter KJELDAHL svarer til 20,28 ccm Thios.

20 ccm svarer til 10,05 ccm *KMnO₄*.

De i Tabellerne 16 og 17 anvendte Opløsninger var paa det nærmeste $\frac{1}{10}$ n. med Hensyn til Ammonium. — Adsorp-

Tabel 17.

2 gr Benkul + Ammoniumferrisulfatopløsning.

Nr.	ccm $AmFeS_2O_8$	ccm H_2O	Jodopl. til 20 ccm	Ferri-Ion		20 ccm dest. i 20 ccm H_2SO_4	Am-Ion	
				$\frac{x}{m}$	c		$\frac{x}{m}$	c
1	20	60	3,57	5,78	14,28	—	—	—
2	40	40	8,94	4,36	35,76	11,40	÷ 1,24	41,56
3	60	20	13,87	4,70	55,48	27,91	÷ 2,20	62,68
4	80	0	17,59	9,88	70,36	22,98	÷ 1,76	82,40

Jernet bestemtes ved Tilbagetitrering med Jodopløsning efter Reduktion med Stannoklorid.

20 ccm svarer til 20,06 ccm Jodopl.

20 ccm H_2SO_4 svarer til 43,58 ccm Thios.

20 ccm dest. (KJELDAHL) svarer til 20,16 ccm Thios.

10 ccm Jodopl. svarer til 10,49 ccm Thios.

tionen for de 2 nævnte Dobbeltsalte finder ogsaa Sted, som man kunde vente det efter Kendskabet til Elektrolytblendingen $\left\{ \begin{smallmatrix} M_1R \\ M_2R \end{smallmatrix} \right\}$. Saavel Ferro- som Ferriionerne adsorberes stærkt, medens Ammoniumionerne henholdsvis adsorberes meget svagt eller negativt.

Det maa dog udtrykkelig bemærkes, at begge Dobbeltsaltene, grundet paa Hydrolyse, har ret store Brintionkoncentrationer. —

Tabel 18.

2 gr Benkul + Kupritetramminsulfatopløsning.

Nr.	ccm $CuAm_4SO_4H_2O$	ccm H_2O	10 ccm + KJ Thios.	Cu		10 ccm dest. i 20 ccm H_2SO_4 Thios.	Am		$\frac{1}{4}$ Am	
				$\frac{x}{m}$	c		$\frac{x}{m}$	c	$\frac{x}{m}$	c
1	20	60	0,04	19,56	0,32	—	—	—	—	—
2	40	40	2,00	23,76	16,00	27,72	30,08	126,08	7,52	31,52
3	60	20	4,40	24,44	35,20	18,30	32,80	201,44	8,20	50,36
4	80	0	6,88	24,48	55,04	8,91	35,76	276,56	8,94	69,14

10 ccm af Opløsningen + KJ svarer til 9,44 ccm Thios.

10 ccm eft. Dest. (KJELDAHL) svarer til 39,04 ccm Thios.

Præparatet havde følgende tabt noget Ammoniak.

Som det var at vente, følges Adsorptionen af Kobberet og

Ammoniaken ikke ad. Ammoniaken optages omtrent i samme Mængde som af en ren Ammoniumhydroxyopløsning. Hydroxylionerne bevirker, at Kobberet adsorberes stærkt.

I al Almindelighed kan man følgelig sige:

I Overensstemmelse med, at disse Stoffer neppe kan tænkes at eksistere i Opløsning, finder Adsorptionen Sted som man i den foreliggende Blanding af Ioner kunde vente.

Paa den anden Side maa der vel findes Forbindelser af en saadan Beskaffenhed, at komplekse Ioner adsorberes som saadanne. Omvendt kan Adsorptionsmaalinger eventuelt bevise Eksistensen af komplekse Ioner¹.

Om Kullenes Dispersitetsgrad og om en naturlig Udvidelse af dette Begreb.

Fænomenet negativ Adsorption indtræffer, naar Opløsningsmidlet adsorberes stærkere end det opløste Stof; følgelig kan man af Maalinger over negativ Adsorption udlede en Minimumsværdi for den adsorberede Vandmængde.

Tænker man sig, at den paagældende Ion i Opløsning slet ikke er adsorberet, faar man Minimum af Vandadsorption.

Kender man den adsorberede Vandmængde samt Grænsefladelagets Tykkelse, kan man beregne Kullenes Overflade, Dispersitetsgraden.

I et tidligere Arbejde¹ er fundet

at 80 ccm før Adsorptionen forbruger 19,99 ccm. Thiosulfat,
 men 80 — efter — — — 20,28 — —

Den adsorberede Vandmængde er følgelig

$$80 \div 80 \cdot \frac{19,99}{20,28} = 1,15 \text{ ccm.}$$

Ved Forsøget er anvendt 2 gr Blodkul (Merck), et gr Blodkul adsorberer derfor 0,57 ccm Vand.

¹ Der er her tænkt paa Maalinger af de 3 Kromkloriders Adsorption, forskellige Kobolt- el. Platinammoniakforbindelser el. lign.

¹ V. S. O. 1912. No. 4. S. 239—40.

Kaldes Overfladen af 1 gr Blodkul ω og kaldes Grænsefladelagets Tykkelse t , har man

$$\omega = \frac{0,57}{t} \text{ cm}^2.$$

En Del Bestemmelser af t citeres i nedenstaaende Tabel efter FREUNDLICH: Kapillarchemie S. 277.

Method	δ in $\mu\mu$	Beobachter
Adsorption von Wasser durch Metalle.....	3—10	IHMORI
— — — durch Quarz.....	22	—
— — SO_3 — Platin (250°)....	1,2	FINK
Phasenverschiebung reflektierten Lichts durch dünne Silberspiegel.....	5	O. WIENER
Specifische Leitfähigkeit dünner Schichten aus Silber.....	25	VINCENT
Dasselbe für Nickel.....	22	MOREAU
— — Platin.....	3,5	PATTERSON
Potential dünner Metallschichten.....	1—3	OBERBECK

Middelværdien af alle disse Maalinger er 11 $\mu\mu$.

Regnes $t = 10 \mu\mu = 10^{-6}$ cm, faas

$$\omega = 0,57 \cdot 10^6 = c \cdot 6 \cdot 10^5 \text{ cm}^2.$$

Efter Wo. OSTWALD defineres Dispersitetsgraden som den samlede Overflade af 1 cm^3 af Stoffet. Regnes Kullene Vægtfylde = 1,5, faas:

$$\text{Kullenes Dispersitetsgrad} = c \cdot 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^2.$$

De kolloide Partikler faar, saafremt man regner dem terningformede, Dispersitetsgrader mellem $6 \cdot 10^5$ og $6 \cdot 10^7$. Det ovenfor fundne Tal kan derfor synes noget stort; men som jeg nedenfor vil søge at vise, kan man ikke direkte drage Sammenligninger mellem Dispersitetsgraderne for Kolloiderne og Kullene.

I Steden for at dele en Terning i f. Eks. 1000 nye Terninger, hvorved de fremkomne nye Elementer formindskes efter alle 3 Dimensioner, kan man dele, saa at man samtidig kun formindsker de nye Elementer efter 2 eller 1 Dimension.

En Terning paa 1 cm^3 kan saaledes ved 10^{x-1} æquidistante, lodrette Planer deles i:

A) 10^x Lameller med en samlet Overflade paa $4 + 2 \cdot 10^x \text{ cm}^2$.

Samme Terning kan ved 10^{x-1} lodrette og 10^{x-1} vandrette Planer deles i:

B) 10^{2x} Prismer med en samlet Overflade paa $2 + 4 \cdot 10^x \text{ cm}^2$.

Endelig kan Terningen deles i

C) 10^{3x} Terninger med en samlet Overflade paa $6 \cdot 10^x \text{ cm}^2$.

For store Værdier af x faas henholdsvis $2 \cdot 10^x$, $4 \cdot 10^x$ og $6 \cdot 10^x \text{ cm}^2$.

Til A svarer Systemer som Glimmer eller Lamelstruktur i Legeringer.

Til C svarer Kolloiderne.

Til B svarer „det ideale porøse Legeme“. Ligesaa vel som man kan tænke sig Prismene faste og fordelte i Luft, kan man tænke sig Luftprismer i et fast Medium. Saavidt jeg kan se, svarer Kullenes Struktur snarere til B end til A og C.

Deles Terningen hver Gang i 10^6 Elementer, faar man

A) 10^6 Lameller med Overfladen $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$

B) 10^6 Prismer — — $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$

C) 10^6 Terninger — — $6 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$

For samme Volumens Deling i samme Antal Elementer bliver det ideale porøse Legemes Dispersitetsgrad udtrykt ved et større Tal end Kolloidets.

Selv om Kullene altsaa har en Dispersitetsgrad, der ligger inden for det kolloide Gebet, bevirker den endnu resterende, relativt store Udstrækning i en Dimension, at man ikke maa vente svævende BROWNSK bevægede Partikler i en Opslemning af Kullene.

Dette Arbejde er udført med Understøttelse af Carlsberg-Fondet, hvis Direktion jeg herved bringer min ærbødigste Tak. —

For mine fortrinlige Arbejdsforhold under Udførelsen af disse Maalinger siger jeg Laboratoriets Bestyrer, Hr. Professor, Dr. phil. JULIUS PETERSEN min hjerteligste Tak.

København, November 1912.

Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium.
